

Wolfgang Dörffler

Diss Frankfurt/Main

1963

Beitrag zum Mechanismus der Katalyse der CO - Oxydation
an belichteten und unbelichteten Zinkoxyd - Oberflächen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe - Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
WOLFGANG DÖRFFLER
aus Frankfurt am Main

1962



1. Gutachter: Professor Dr. H. Hartmann/ Prof. Dr. K. Hau

2. Gutachter: Professor Dr. Staude

Tag der mündlichen Prüfung : 25. 2. 1963

Inhaltsverzeichnis

Schrifttumverzeichnis

Verzeichnis der in der Arbeit verwandten Symbole

1. Einleitung und Problemstellung
2. Experimenteller Teil
 - 2.1 Herstellung der Versuchsproben, Kontaktierung und Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes
 - 2.2 Versuchsanordnung
 - a) "ruhesndes System"
 - b) "strömendes System"
3. Das Verhalten von Sauerstoff an Zinkoxydoberflächen
 - 3.1 Über den Einfluß von Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von unbelichtetem Zinkoxyd
 - 3.2 Mutmaßliche Art des "gestörten Gleichgewichtes" und der Fehlordnung der verwandten Versuchsproben
 - 3.3 Abhängigkeit der Dunkel- und der Photoleitfähigkeit vom Sauerstoffdruck
 - 3.4 Temperaturabhängigkeit der Dunkel- und der Photoleitung
 - 3.5 Abhängigkeit der Photoleitung von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes an reinen und an mit Li_2O dotierten ZnO -Proben
4. Das Verhalten von Kohlenmonoxyd an ZnO -Oberflächen
 - 4.1 Einfluß von CO auf die elektrische Leitfähigkeit im Dunkeln
 - 4.2 Über den Einfluß von CO auf die Photoleitung
5. Kinetik der Bildung von CO_2 an belichteten und unbelichteten Zinkoxyd -Oberflächen
 - 5.1 Zusammenhang zwischen den Temperaturkoeffizienten der Dunkelkelleitfähigkeit und denen der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln
 - 5.2 Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln und unter Licht
 - 5.3 Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln und unter Licht vom CO -Partialdruck bei konstantem O_2 -Partialdruck
 - 5.4 Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln und unter Licht vom O_2 -Partialdruck bei konstantem CO -Partialdruck
6. Zusammenfassende Diskussion der Versuchs-Ergebnisse

Schrifttumverzeichnis

- 1 Schottky, W.: Halbleiterprobleme, Braunschweig 1954
- 2 Schwab, G.M.u. J.Block: Z.phys.Chem. (N.F.) 1, 42 (1954)
- 3 Menold, R.: Chemie-Ing.-Techn. 32, 801 (1960)
- 4a Aigrain, P.u. C.Dugas: Z.Elektrochem. 56, 363 (1952)
- b Hauffe, K. u. J.Engell: Z.Elektrochem. 57, 762, 773 (1953) u. 44
- c Weisz, P.B.: J.Chem.Physics 20, 1483 (1952)
21, 1531 (1953)
- 5 Joffé, A.: Physik der Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin (1960) S.185 ff.
- 6 Hauffe, K.: Die Nat.Wissensch. 44,299 (1957)
- 7 Heiland, G., E.Mollwo u. F.Stöckmann, Solid State Physics 8,191 (1959)
(zusammenfassende Arbeit)
- 8 Weiss, H.: Z.Physik 132, 335 (1952)
- 9 Melnick, D.A.: J.Chem.Physics 26, 1136 (1957)
- 10 Medved, D.B.: J.Chem.Physics 28, 870 (1958)
- 11 Kennedy, D.R., M.Ritchie u. J.Mackenzie: Trans. Faraday Soc. 54, 119 (1958)
- 12 Terenin, A. u. Yn.Solonitzin: Disc. Faraday Soc. 28, 28 (1959)
- 13 v.Baumbach, H.H.u. C.Wagner; Z.physik.Chem. B.18, 199 (1933)
- 14 Hauffe, K. u. H.J.Engell: Z. Elektrochemie 56, 366 (1952)
- 15 Hauffe, K. u. J. Block: Z. Phys. Chemie 196, 5/6, 438 (1954)
(Parravano, G.: J.Am.Chem.Soc.)
- 16 Deren, J., J.Haber u. T.Wilkowa: Z.Physik 155, 453 (1959)
- 17 Low, M.J.D.u. H.A.Taylor: J.phys.Chem. 63,1317 (1959)

- 8 Burwell, R.L. u. J. Am. Chem. Soc. 58, 1753 (1936)
H.S. Taylor:
- 9 Hauffe, K. u. Unveröffentlichte Versuchsergebnisse
E.G. Schlosser:
- 10 Hirschwald, W., Z. Elektrochem. 66, 29 (1962)
Knacke, O. u.
I.N. Stranski:
- 11 Molinari, E. u. J. Am. Chem. Soc. 75, 5233 (1953)
G. Parravano:
- 12 Romero-Rossi, F. Actes des II. Congres Intern. de
u. F.S. Stone: Catalyse, S. 1481, Paris 1961
- 13 Dörffler, W.: Diplomarbeit 1961

Verzeichnis der in der Arbeit
verwandten Symbole

e'	Überschüssige freie Elektronen im Zinkoxyd
$zn^{\cdot\cdot}, zn^{\cdot}$	Zinkionen auf Zwischengitterplätzen
$O_2^{-(\sigma)}, CO_2^{-(\sigma)}, CO^{+(\sigma)}$	Chemisorbierte Gasmolekel mit negativer und positiver Aufladung
$O_2^{x(\sigma)}, CO_2^{x(\sigma)}, CO^{x(\sigma)}$	Physisorbierte Gasmolekel
$\times$	Neutralzeichen
(σ)	"an der Zinkoxyd-Oberfläche"
(R)	"in der Randschicht"
$e' - e $	Elektron-Lochpaar
$ e $	Elektronenloch bzw. Defektelektron
$ O $	Sauerstoffionen-Leerstelle mit eingefangenen Elektron



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551903_0028

1. Einleitung und Problemstellung

Die Auswahl oxydischer Katalysatoren für heterogene Gasreaktionen, insbesondere für Oxydations- und Reduktions-Reaktionen wird im allgemeinen dadurch begrenzt, daß die Reaktionspartner oder aber die Reaktionsprodukte mit dem Festkörper unterschiedlich rasch abreagieren können, wodurch der Katalysator unter dem Gemisch der einzelnen Komponenten von der Oberfläche her über weite Zeiträume laufend verändert würde. Um die äußeren Versuchsbedingungen wie Temperatur und Partialdruckverhältnisse der Reaktionspartner sowie die genaue Beschaffenheit des Katalysators als Voraussetzung für die möglichst rasche Einstellung eines stationären Zustandes der heterogenen Gasreaktion unter möglichst großer Ausbeute des Reaktionsproduktes zu kennen, bedarf es somit einer genauen Kenntnis des Reaktionsmechanismus's an der Katalysatoroberfläche sowie der Geschwindigkeiten der einzelnen Teilschritte, wie Adsorption der Reaktionspartner, Reaktionsschritt und Desorption des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von den Festkörpereigenschaften und den Versuchsbedingungen.

Für den Fall, daß der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang des Gesamtreaktionsablaufs entweder die Adsorption eines der Reaktionspartner oder aber die Desorption des Reaktionsproduktes ist, besteht die Aufgabe darin, durch geeignete Veränderung der Festkörpereigenschaften und durch entsprechende Wahl der äußeren Versuchsbedingungen die Zahl der pro Zeit und Flächeneinheit adsorbierenden bzw. desorbierenden Molekeln des langsamsten Teilvorganges zu erhöhen, ohne aber damit die Geschwindigkeiten der anderen Teilvorgänge wesentlich zu beeinflussen.

Trotz der erwähnten Schwierigkeiten infolge Phaseninstabilität gewisser oxydischer Katalysatoren sind die hier aufgezeigten Problemstellungen in dieser Stoffklasse besonders aktuell, da von der Festkörperphysik her eingehende theoretische und experimentelle Untersuchungen auf dem Gebiet der Halbleitereigenschaften insbesondere der Fehlordnung und der Randschicht-

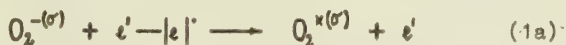
vorgänge vorliegen [1], und man sich dadurch weitgehende Aussagen über das Verhalten von miteinander reaktionsfähigen Gasen bei ihrer Einwirkung auf den Festkörper erhofft. So wurden wiederholt Versuche unternommen, zwischen den dem eigentlichen Reaktionsschritt vor- und nachgelagerten Adsorptions- und Desorptionsschritten Übergangszustände nachzuweisen, die darin bestehen, daß die Reaktionspartner und das Reaktionsprodukt mit dem Katalysator in elektronische Wechselwirkung treten oder mit Ionenstörstellen abreagieren, um damit durch geeignete Wahl der Konzentration an freien Ladungsträgern und an Ionenstörstellen die Ausbildung und die Zahl solcher Übergangszustände und damit die Bildungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes entscheidend beeinflussen zu können. In der Tat wurden in einigen Fällen Zusammenhänge zwischen der Geschwindigkeit der heterogenen Gasreaktion und der jeweiligen Konzentration an freien Ladungsträgern im Katalysator [2,3] gefunden. In der Folge galt es sogar als wahrscheinlich, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen Gasen und Festkörper nicht nur auf den Übergang zum eigentlichen Reaktionsschritt beschränkt ist, sondern daß nichtinerte Gase in jedem Falle mit dem Festkörper in elektronische Wechselwirkung treten können. So entstand der Begriff der Chemisorption [4], wobei ebenfalls in Anlehnung an die Halbleiterphysik, entsprechend dem Verhalten zweier Halbleiter unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentrationen bei der Berührung ihrer Begrenzungsflächen [5], Richtung und Ausmaß des Elektronen-Überganges Gas Halbleiter im wesentlichen durch die relative Lage des Umladungsniveaus zum Fermipotential des Halbleiters, der Summe aus dem chemischen und dem elektrostatischen Potential der Ladungsträger, gegeben wird. [6] Das bedeutet in Anwendung dieser Theorie auf den Fall der Katalyse, speziell auf eine heterogene Oxydationsreaktion, daß durch eine entsprechende Änderung der Ladungsträgerkonzentration im Katalysator beispielsweise durch Dotierung das Fermipotential unter Berücksichtigung der sich bei der Chemisorption der Gase ausbildenden Randschichten genau symmetrisch zwischen den Umladungsniveaus des elektronenabgebenden und des elektronenaufnehmenden Gases zu liegen kommt, sodaß damit beide Chemisorptionsschritte

gleich rasch erfolgen, und eine Anreicherung eines der Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche auf Kosten des anderen Reaktionspartners vermieden wird.

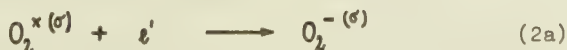
Wir werden auch in der vorliegenden Arbeit näher auf diese Problematik einzugehen haben, da als eigentliche Problemstellung eine weitere zusätzliche Variante hinzukommt, mit der wir die Konzentration der Ladungsträger im Festkörper variieren können. Es ist der Einfluß des Lichtes auf die sogenannten Photohalbleiter, in unserem Falle auf Zinkoxyd.

Durch Bestrahlung mit Licht im Wellenlängengebiet der optischen Eigenabsorption von ZnO werden im Bereich der Einstrahlungstiefe von ca. 10^{-5} cm Elektronen-Lochpaare erzeugt. [7] Dabei liegt die Absorptionskante im Falle des ZnO bei $\lambda = 385 \text{ m}\mu$, was einer optischen Anregungsenergie von 3,2 eV entspricht. [8]

Unter Beachtung des experimentellen Befundes einiger Autoren, [9,10,11], daß die Änderung der Leitfähigkeit unter Licht, die sogenannte Photoleitung, stets mit einer Sauerstoffdesorption an der bestrahlten Oberfläche, der sogenannten Photo-desorption, verbunden ist, legen wir diesem Vorgang die Beziehungen



zugrunde, um damit auszudrücken, daß die durch Lichteinstrahlung erzeugten Elektronenlöcher $|e|$, auch Defektelektronen genannt, mit dem chemisorbierten Sauerstoff an der bestrahlten ZnO - Oberfläche unter Bildung freier Elektronen und unter Übergang des entladenen Sauerstoffs über den Zustand der Physisorption in den Gasraum abreagieren können. Mit dieser Störung des Oberflächengleichgewichtes wird aber auch die Aufstellung der Reaktionsschritte



notwendig, die wohlgerne nicht die Rückreaktion der Beziehungen (1a und 1b) darstellen, die aber die Einstellung eines stationären Zustandes der Photoleitung und ihr Absinken nach Bestrahlungsende bewirken.

Wie nun weiter die Untersuchungen von T E R E N I N [12] über den Einfluß von Licht auf die Adsorptionsfähigkeit von CO an ZnO-Oberflächen zeigen, kann durch Lichteinstrahlung auch das Ausmaß der CO-Adsorption im Vergleich zur Aufnahme an unbeleuchteten ZnO-Oberflächen vergrößert werden, sodaß zunächst zu vermuten war, daß auch CO mit den unter Licht gebildeten Elektron-Lochpaaren gemäß



abreagieren kann.

Diese beiden experimentellen Tatsachen, nämlich die durch Lichteinstrahlung bedingte zeitliche Erhöhung der Konzentration an freien Elektronen verbunden mit einer Zunahme der Desorption von Sauerstoff und die Erhöhung der Adsorptionsgeschwindigkeit von CO unter Licht, waren der Anlaß zum Thema dieser Arbeit, nämlich den Einfluß des Lichtes auf die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 zu untersuchen und zu entscheiden, ob für den Fall einer erwarteten Erhöhung der CO-Oxydationsgeschwindigkeit unter Licht, diese auf einen unterschiedlichen Reaktionsmechanismus gegenüber im Dunkeln zurückzuführen ist, oder ob und in welcher Weise durch Licht lediglich der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang der Gesamtreaktion bei gleichem Reaktionsmechanismus wie im Dunkeln beschleunigt wird. Damit ist aber zu klären, welcher Teilvorgang der CO-Oxydation unter Licht beschleunigt werden kann, und unter welchen Versuchsbedingungen und bei welcher Beschaffenheit des Katalysators dieser Teilvorgang im Dunkeln der langsamste des Gesamtreaktionsablaufes ist.

Diese Entscheidung setzt aber voraus, daß wir auch den Mechanismus thermisch erzeugter Ladungsträger mit und ohne gleichzeitiger Desorption von Sauerstoff und ferner die CO-Chemisorption im Dunkeln verstehen, wo im Gegensatz zu den Bedingungen unter Licht im Falle eines n-Typ Halbleiters keine Defektelekttronen anzunehmen sind.

2. Experimenteller Teil

2.1 Herstellung der Meßproben, Kontaktierung der Meßproben und Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes.

A) Reines Zinkoxyd

Gleiche Mengen von ZnO-Pulver der Firma Merck in Darmstadt wurden in einem Preßwerkzeug bei einem Druck von ca. $0,5 \text{ To/cm}^2$ gepreßt und zur nachfolgenden besseren Verarbeitung in einem Muffelofen 1 Std. lang bei 500°C in Luft vorgetempert. Die so etwas zusammengesinterten und erhärteten Preßlinge wurden zu Rechtecken geschnitten oder gefeilt. Anschließend wurde die eigentliche Temperung 5 Std. lang bei 850°C im Vakuum (10^{-3} Torr) bzw. in reinem Sauerstoff ($p_{\text{O}_2} = 760$ Torr) in einem Quarzrohr vorgenommen. Dabei waren die ZnO-Pastillen durch bereits vorher getemperte ZnO-Proben als Unterlage vom eigentlichen Quarzrohr getrennt, um eine Silikat-Bildung an den Versuchsproben zu vermeiden. Die Temperatur wurde über ein Pallaplat-Thermoelement gemessen und der Heizstrom über einen Regeltrafo mit der Hand geregelt. Die Temperaturschwankungen lagen bei $\pm 10^\circ\text{C}$. Die Proben wurden bis zur Messung an Luft gelagert. Die Größe der Versuchsproben betrug $20 \times 20 \times 4 \text{ mm}$ und die Bestrahlungsfläche somit 4 cm^2 .

B) Dotierung mit Li_2O

ZnO und Li_2CO_3 , auf die entsprechende Menge Li_2O umgerechnet, wurden in dem gesuchten Mischungsverhältnis eingewogen und mit 10%iger Essigsäure unter Rühren gut durchfeuchtet. Li_2CO_3 wird hierbei unter CO_2 -Bildung in Li ac. übergeführt. Alsdann wurde bei 80°C zur Trockene langsam eingedunstet und die Masse ebenfalls 5 Stunden lang in einer Retschmühle vermahlen. Die weitere Behandlung erfolgte wie unter A.) Hierbei wurde die Temperung nur in Sauerstoff ($p_{\text{O}_2} = 760$ Torr) durchgeführt. Li ac. wird beim Erhitzen unter Sauerstoff in Li_2O übergeführt nach der Reaktionsgleichung



Zur Abführung des gebildeten Wassers und des Kohlendioxyds wurde bei 500 °C eine Stunde lang evakuiert. Endvakuum 10^{-4} Torr. Danach wurde der Sauerstoffdruck wieder auf $p_{O_2} = 760$ Torr erhöht und die Temperatur weiter auf 800°C gesteigert.

Die Kontaktierung der Versuchsproben und der Gültigkeitsbereich des Ohmschen Gesetzes wurden bereits in meiner Diplomarbeit Seite 8 f. eingehend beschrieben.

Fremdionen-Gehalt des verwandten Zinkoxyds:

<u>Ionen</u>	<u>in Gew.%</u>
Cl ⁻	0,0015
SO ₄ ⁻⁻	0,01
Ca ⁺⁺	-
Mg ⁺⁺	-
Fe ^{*/+++}	0,0005
Pb ⁺⁺	0,01

2.2 Versuchsanordnung

a) "ruhesystem"

Die Versuchsanordnung ist in Abb.3a dargestellt.

Elektrischer Teil

Schaltskizze der Meßanordnung zur Ermittlung der zeitlichen Photoleitfähigkeitsänderungen

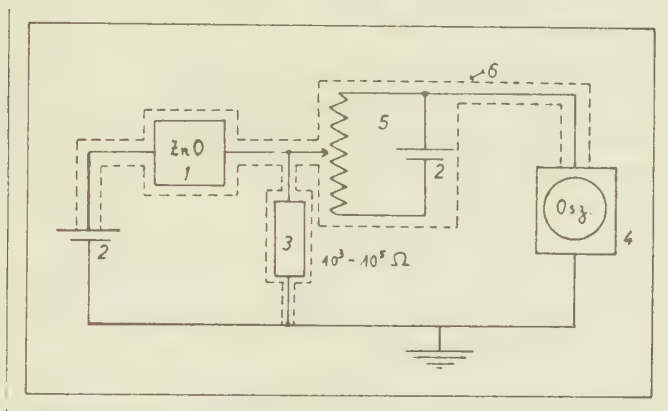


Abb.1

1. Meßküvette mit der zu untersuchenden Meßprobe
2. Anodenbatterien
3. Arbeitswiderstand
4. Oszillograph (Tektronix Type 535 A)
5. Kompensationsschaltung, um die Lage des Elektronenstrahls auf dem Bildschirm des Oszillographen in definierter Weise zu verändern
6. Abschirmung

Die zu untersuchende Zinkoxyd-Pastille wurde in Reihe mit einem Arbeitswiderstand geschaltet, der die durch die Einstrahlung von Licht auf das ZnO senkrecht zum angelegten elektrischen Feld verursachten zeitlichen Photostromänderungen in zeitliche Spannungsänderungen umwandelte. Diese wurden über eine Kompensationsschaltung einem Oszillographen (Tektronix Type 535 A) mit eingebautem Gleichspannungsver-

stärker zugeführt. Eingangswiderstand des Verstärkers: $10^6 \Omega$. Die in den Meßkreis eingebaute Kompensationsschaltung diente dazu, die Lage des Elektronenstrahles auf dem Bildschirm des Oszillographen in definierter Weise zu verändern. Die jeweils vom Oszillographen registrierte Meßkurve wurde abphotographiert und ausgewertet. Nach der gleichen Methode wurden auch die durch Temperatur- und Gasdruck-Änderungen verursachten Widerstandsänderungen an der Probe ohne Lichteinstrahlung gemessen. Bei Proben mit einem Widerstand $> 10^6 \Omega$ wurde der Eingangswiderstand des Oszillographen mit der Zinkoxyd-Pastille direkt in Reihe geschaltet.

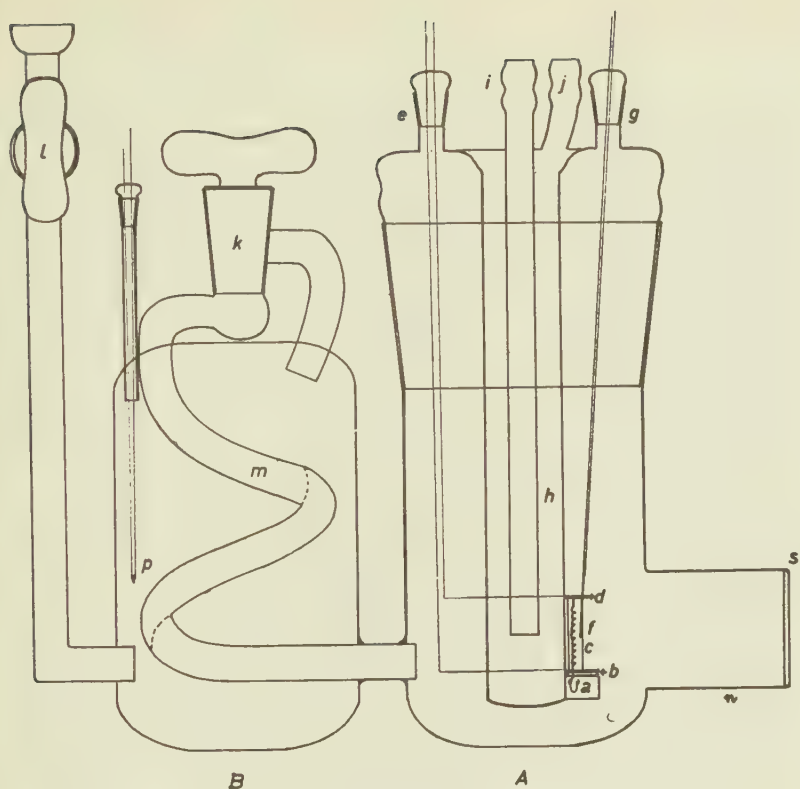
Anodenbatterien, Meßküvette, Arbeitswiderstand und Kompensationsschaltung waren entsprechend abgeschirmt, so daß am Oszillographen noch bei einer Empfindlichkeit von $10 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1}$ vertikaler Ablenkung völlig störungsfrei gemessen werden konnte.

Meßküvette

Die Meßküvette, die schon in meiner Diplomarbeit verwandt wurde, ist in Abb.2 dargestellt. Es bedeuten:

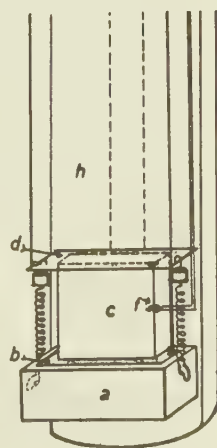
- a stufenartiger Glasvorsprung
- b Platinblech, verlötet mit einer der beiden Stromleitungen
- c Zinkoxyd-Pastille
- d Platinblech, verlötet mit der zweiten Stromleitung.

Die Elektroden wurden durch zwei Federzüge, verbunden mit den beiden Haken am unteren Glasvorsprung, fest auf die ZnO-Pastille gepreßt. Die Stromleitungsdrähte, ebenfalls aus Platin, waren in der Schliffhaube e aus Thermometerglas eingeschmolzen. Dicht unter die zu bestrahlende Fläche der ZnO-Probe wurde seitlich ein Loch gebohrt und die Lötstelle f eines Pallaplat-Thermoelementes eingebracht. Die beiden Schenkel des Thermoelementes waren in der Schliffhaube g eingeschmolzen. Die Halterung der ZnO-Probe wurde von dem Rohr h



- A Messküvette
- B Gefäß zum Vorwärmen des betreffenden Gases auf die gleiche Temperatur der Messprobe vor Eintritt in die Messküvette

Abb. 2



getragen, dessen beide Anschlüsse i und j mit den Anschlüssen eines Umlaufthermostaten verbunden waren und zur Temperierung der Meßküvette dienten. Außerdem war die Meßküvette in einem großen Blechkasten untergebracht, der nicht nur zur Abdunklung, sondern auch gleichzeitig zur elektrischen Abschirmung und zur zusätzlichen Temperierung des Gefäßes von außen diente, indem vom Thermostaten die entsprechende temperierte Flüssigkeit auch durch den Blechkasten gepumpt wurde. Die Temperatur konnte so zwischen 20° und 100°C definiert gewählt und konstant gehalten werden. Zur Messung bei tiefen Temperaturen (bis -100°C) konnte in das Rohr h flüssiger Stickstoff eingefüllt werden. Zur Messung bei höheren Temperaturen (bis $+200^{\circ}\text{C}$) wurde die Meßküvette mit einem Heizband umwickelt, dessen Temperatur über ein Pallaplat-Thermoelement mit einem Temperaturregler auf $\pm 2^{\circ}\text{C}$ genau eingestellt werden konnte. Gefäß A war mit dem Gefäß B und über die Hähne k und l mit der Vakuumanlage verbunden. Gefäß B diente zur Thermostatierung des für die Meßküvette vorgesehenen Gases (O_2 bzw. N_2), da zur Vermeidung von Leitfähigkeitsänderungen infolge Temperaturunterschieden ZnO-Probe und Gas gleiche Temperatur besitzen müssen. Durch die gewählte Anordnung konnte das entsprechende Gas vorgewärmt in die vorher evakuierte Meßküvette bis zum Hahn k eingelassen werden. Im Gefäß B wurde die Temperatur ebenfalls mit einem Pallaplat-Thermoelement p gemessen. Bei Temperaturgleichheit im Gefäß A und B konnte durch Öffnen des Hahnes k das Gas in das Gefäß A über die Wendel m einströmen; s ist das Eintrittsfenster für die Lichtstrahlung. Eine runde, geschliffene, optisch plane Duran-50-Glasplatte (3 mm stark) war mit dem Glasansatz n zusammengeblasen. Die Glasart der Meßküvette war Pyrex.

Vakuumanlage

Die Zuleitung zur Meßküvette war direkt über eine Ausfrierfalle (Kühlung mit flüssigen Stickstoff) mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe und einer rotierenden Ölpumpe als Vorpumpe verbunden. Der innere Rohrdurchmesser des Pumpenstranges betrug 25 mm. Zur Messung des Vakuums im Bereich

zwischen 10^{-3} und 10^{-6} Torr wurde ein Vakuummesser nach Penning verwandt. An den Pumpenstrang war ferner die Temperungsanlage angeschlossen (s. Abb. 3a). Ferner mündete in die Vakuumleitung die Gaszuleitung ein, bestehend aus einem Hg-Manometer zur Messung von Drucken zwischen 1 und 760 Torr, einem Gasüberdruckventil und einer Kombination von U-Rohren. Diese waren mit Blaugel und Natronasbest zur Absorption von Wasser und Kohlendioxyd gefüllt. Sauerstoff und Stickstoff wurden Gasvorratsflaschen entnommen.

Optischer Teil

Eine Quecksilberdampf-Höchstdrucklampe HBO 500, über eine Drosselspule mit Wechselstrom betrieben, diente als Strahlungsquelle. Mit einer Quarzlinse einer Brennweite von 100 mm wurde der Lichtpunkt der Lampe so auf der Zinkoxyd-Pastille abgebildet, daß eine möglichst gleichmäßige Verteilung von auftretender Strahlung auf der Probe gewährleistet war. Mit einer Farbglasfilterkombination UG 11 + BG 38 der Firma Schott & Gen., Mainz, wurde die stärkste Quecksilberlinie $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ ausgesondert. In dem Strahlengang waren ferner eine Iris-Blende und ein Photoverschluß aufgestellt.

Temperatur-Messung

Die an den Lötstellen der Thermoelemente auftretenden Thermospannungen wurden über eine Elnik-Konstantstromquelle und einen Elnik-Kompensationsverstärker direkt auf einem Kompen-sationsschreiber in mV registriert. Auf einer Eich-tabelle konnte dann die entsprechende Temperatur direkt abgelesen werden. Die Vergleichslötstellen der Thermoelemente wurden auf der Temperatur einer Eis-Wasser-Mischung gehalten. Temperaturänderungen an der Meßprobe von $\pm 1^\circ\text{C}$ konnten so noch registriert werden.

b) "strömendes System"

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 3b dargestellt. Die Messung der Konzentration an CO_2 , das während der Katalyse an ZnO im jeweils zeitlich konstant strömenden Gemisch

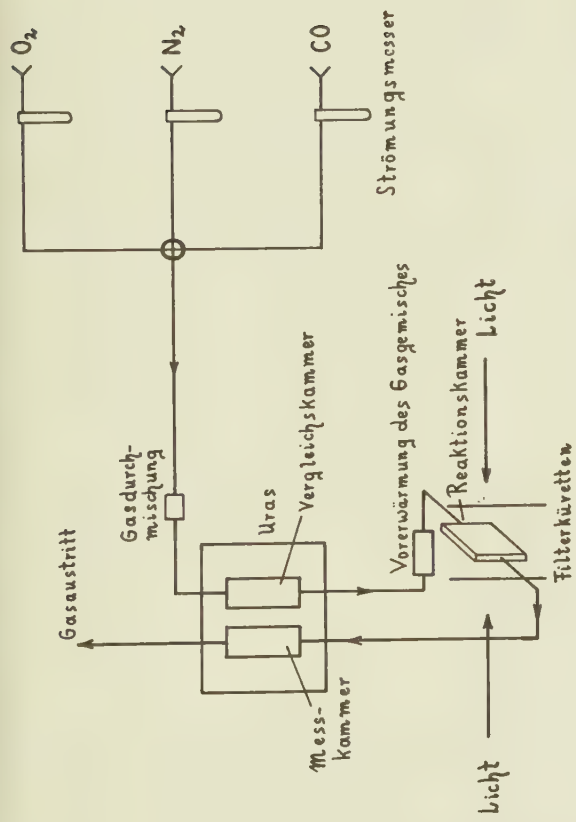


Abb. 3 b: Skizze der Versuchsanordnung "strömendes System"

von O_2 , CO und N_2 gebildet wird, wurde mit einem URAS 1 - Gerät der Firma Hartmann und Braun bestimmt, dessen Meßprinzip auf der Infrarotabsorption in Gasen im Spektralbereich von 2 bis 15μ beruht, wobei zur Ausschaltung von Intensitätsschwankungen der Strahlungsquelle mit 2 Strahlengängen, dem Meßstrahlengang und dem Vergleichsstrahlengang, gearbeitet wird. Der Empfänger besteht aus zwei nach außen gasdicht abgeschlossenen volumengleichen Kammern, die durch eine Metallmembran voneinander getrennt sind. Beide Kammern sind mit einem Gemisch aus der Meßkomponente gefüllt. Die in den charakteristischen Banden periodisch absorbierte Strahlungsenergie bewirkt periodische Temperatur- und Druckschwankungen in den beiden Kammern, deren Differenz Schwingungen der gespannten Membran hervorruft. Der Membran gegenüber befindet sich eine feste Gegenelektrode, Membran und Gegenelektrode bilden zusammen einen Kondensator, der über einen Widerstand von $10^9 \Omega$ an einer Gleichspannungsquelle liegt. Die durch die Membranschwingungen hervorgerufenen Kapazitätsschwingungen bewirken einen periodischen Ladestrom, der über den Hochohmwidderstand eine Wechselspannung erzeugt. Diese wird in einem Wechselstromverstärker verstärkt, am Ausgang gleichgerichtet und an einem Meßinstrument mit angeschlossenem Schreiber angezeigt.

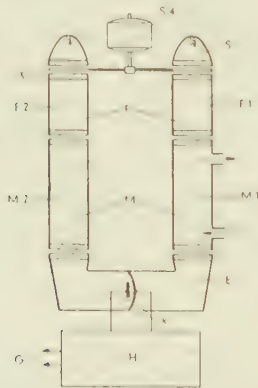


Bild 4 Schema des URAS-Prinzips

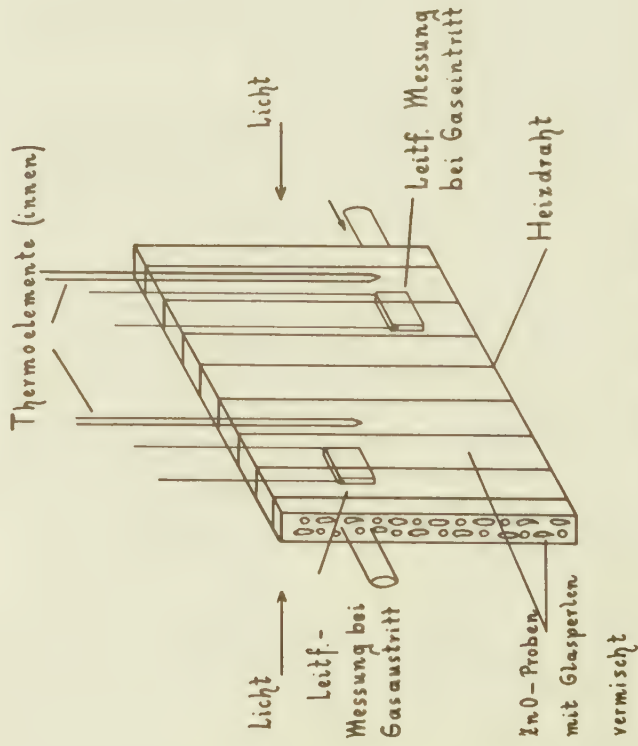
- S = Strahler und Parabolspiegel
- S3 = Blendenrad
- S4 = Motor
- F = Filterkuvette
- M1, F2 = Filterkammern
- M = Meßkuvette
- M2 = Vergleichskammer
- E = Empfänger
- K = Membrankondensator
- H = Verstärker
- G = zum Anzeige- oder Registrierinstrument

Abb. aus "Gebrauchsanweisung URAS 1, Hartmann und Braun"

Der niedrigste Meßbereich der verwandten für verschiedene Meßbereiche auswechselbaren Meßkammern lag zwischen 0 und 0,01 Vol %. Die Eichung der Meßkammern erfolgte durch ein Gasgemisch bekannter Zusammensetzung, so daß der Ausschlag auf dem Anzeigeinstrument bzw. auf dem Schreiber zusammen mit den Eichkurven die Angabe der Konzentration an CO_2 in Vol % direkt ermöglichte. Hierbei wurden die Versuchswerte im Differenzverfahren ermittelt. Das Gasgemisch O_2 , CO , N_2 bekannter, variierbarer Zusammensetzung bei jeweils konstanter Gesamtströmungsgeschwindigkeit von 1 Ltr. pro Stunde durchlief zunächst die Vergleichskammer, dann das Reaktionsgefäß, in dem die ZnO -Proben eingebracht waren, und in dem der katalytische Umsatz unter Bildung von CO_2 stattfand, zurück zur Meßkammer, wo der Anteil an CO_2 gegenüber Ausgangszusammensetzung des Gasgemisches in der Vergleichskammer gemessen wurde. Hierbei war darauf zu achten, daß der Umsatz zu CO_2 so klein gehalten wurde, daß die entsprechende Abnahme an CO und O_2 gegenüber der Zusammensetzung in der Vergleichskammer zu vernachlässigen war.

Der Gang der Versuche erfolgte dann in der folgenden Weise:

Nach Einstellung einer konstanten Temperatur des Katalysators im strömenden Gasgemisch von Stickstoff und Sauerstoff, wobei letzterer schon im Verhältnis des gewünschten pO_2 -Druckes vorlag, wurde ein bestimmter Anteil Stickstoff durch CO ersetzt, so daß die Gesamtströmungsgeschwindigkeit in sich jeweils konstant blieb und nun das Gasgemisch in dem gewünschten Verhältnis von Sauerstoff : Kohlenmonoxyd : Stickstoff vorlag. Vor der Einstellung einer neuen Temperatur oder eines anderen Partialdruckverhältnisses wurde der CO -Strom jeweils abgestellt. Die Belichtung des Katalysators setzte dann ein, wenn die Werte der Bildung von CO_2 und die gleichzeitig gemessene Leitfähigkeit an einer der Versuchsproben im Reaktionsgefäß einen nahezu stationären Wert erreicht hatten.

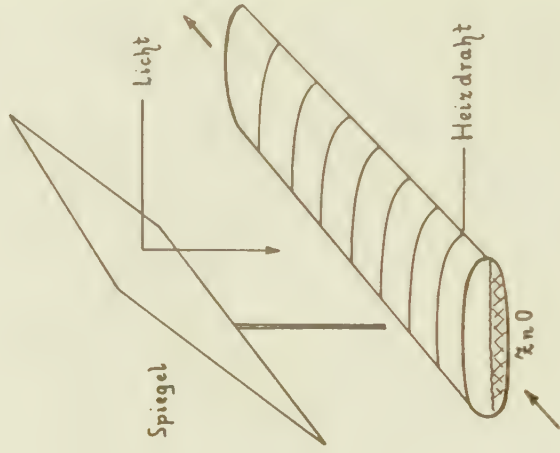


Messkuvette A) schem. Darstellung

12 x 10 x 0,5 cm

Glassorte: Duran 50

Abb. 3c



Messkuvette B) schem. Darst.

Einrichtung des Glasrohres wie bei A.)

3 Das Verhalten von Sauerstoff an ZnO-Oberflächen

3.1 Über den Einfluß von Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von unbelichtetem Zinkoxyd.

Die ersten bekannten Untersuchungen an Zinkoxyd über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck gehen auf die Messungen von v. B A U M B A C H und W A G N E R [13] zurück. Sie fanden, daß sich die elektrische Leitfähigkeit κ im Temperaturbereich zwischen 500 und 700 °C ungefähr mit dem Kehrwert der vierten bis fünften Wurzel aus dem Sauerstoffdruck ändert, gemäß der Beziehung:

$$\kappa = \text{const. } p_{O_2}^{-\frac{4}{5} \text{ bis } -\frac{1}{5}} \quad (4)$$

Dieses experimentelle Ergebnis konnte wie folgt gedeutet werden.

Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Dissoziationsgleichgewicht von ZnO ist

$$K_1 = [Zn] \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}}, \text{ für } [ZnO] = 1 \quad (5)$$

Unter der Annahme, daß atomares Zink von der Oberfläche in das Kristallinnere auf Zwischengitterplätzen eindiffundiert und gemäß

$$Zn = Zn' + e' \quad (6a)$$

dissoziiert, gilt der M.W.G. - Ansatz

$$K_2 = \frac{[Zn'] [e']}{[Zn]} \quad (7)$$

Mit $[Zn'] = [e']$ und zusammen mit der Beziehung (5)

$$\text{folgt} \quad K_3 = [e']^2 [O_2]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$\text{Mit } [O_2] \sim p_{O_2} \quad \text{für } p_{O_2} > [O_2]$$

$$\text{folgt} \quad x \sim [e'] \sim p_{O_2}^{-\frac{4}{3}} \quad (9a)$$

Entsprechendes gilt für den Fall, daß atomares Zink gemäß

$$Zn = Zn'' + e' \quad \text{dissoziiert.} \quad (9b)$$

Dann wird

$$x \sim [e'] \sim p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (9b)$$

Die Übereinstimmung der Beziehung mit dem experimentellen Ergebnis (Beziehung 4) war zufriedenstellend.

Unter der Voraussetzung der hier gemachten Annahmen, wie Zulässigkeit des Massenwirkungsgesetzes und innerer Aufbau des Zinkoxydes mit freien Elektronen und Zn' - bzw. Zn'' - Ionen auf Zwischengitterplätzen, läßt sich somit die Sauerstoff-Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit verstehen.

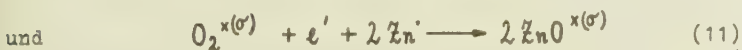
Wie wir im folgenden sehen werden, müssen sich jedoch unsere Untersuchungen im wesentlichen auf den Temperaturbereich zwischen 20 und 200 °C beschränken, da wir nur dann einen maximalen Einfluß des Lichtes auf Zinkoxydoberflächen messen können. So nimmt beispielsweise das Verhältnis von Hell- zu Dunkel-leitfähigkeit nahezu exponentiell mit steigender Temperatur ab und erreicht unter unseren Versuchsbedingungen bei etwa 200 °C asymptotisch den Wert 1. In diesem niedrigen Temperaturbereich ist aber gerade das thermische Gleichgewicht zwischen ZnO-Probe und Gasphase im allgemeinen nicht eingestellt, sodaß erhebliche Abweichungen der Sauerstoff-Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von Beziehung (4) auftreten. Bevor wir deshalb die Sauerstoff-Druckabhängigkeit der Hell- und Dunkel-leitfähigkeit unserer Versuchsproben untersuchen, ist es für das Verständnis der Arbeit von besonderer Wichtigkeit, zunächst auf die Art des gestörten Gleichgewichtes der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten ZnO-Proben und der dadurch bedingten Fehlordnung rein qualitativ einzugehen.

3.2 Mutmaßliche Art des "gestörten Gleichgewichtes" der verwandten Versuchsproben mit der Gasphase und der dadurch bedingten Fehlordnung im Zinkoxyd

Das Ausmaß des gestörten thermischen Gleichgewichtes der Versuchsproben mit der Gasphase wird im wesentlichen durch die Herstellungsbedingungen und die dadurch bedingte Fehlordnung bestimmt. Bei dem Temperungsprozeß der Versuchsproben, der in Kap. 2.2 beschrieben wurde, hat der Dissoziationsdruck von ZnO in Abhängigkeit von der Temperatur und den Gasdrücken der Zersetzungsprodukte Sauerstoff und Zink jeweils einen bestimmten Wert. Da hierbei an der Probenoberfläche der Dampfdruck des Zinks kleiner ist als der des Sauerstoffs, reichert sich die ZnO - Probe an Zink an, das, wie schon angeführt, unter Dissoziation in das Probeninnere eindiffundiert und sich dort auf Zwischengitterplätzen annähernd statistisch verteilt.

Bei raschem Abkühlen der Versuchsproben auf Zimmertemperatur am Ende der Sinterung werden die rückläufigen Prozesse von Dissoziation und Verdampfung, bzw. Eindiffusion von Zn⁺-Ionen und freien Elektronen in das Kristallinnere bei den einzelnen Temperaturen während des Abkühlvorganges dem Gleichgewichtswert, der sich bei den jeweiligen Temperaturen einstellen müßte, zeitlich nachhinken, so daß schließlich bei Zimmertemperatur im Innern der ZnO-Proben ein Zustand resultiert, wo die Konzentration an Zn⁺-Ionen und freien Elektronen einem "Gleichgewichtswert" einer sehr viel höheren Temperatur entspricht.

An der Probenoberfläche hingegen stellt sich bei Zimmertemperatur und unter Luft von Atmosphärendruck ein annäherndes Adsorptionsgleichgewicht mit der Gasphase ein. Bei der Tendenz des gestörten Gleichgewichtes im Probeninneren sich bei Zimmertemperatur ebenfalls einem Gleichgewichtszustand zu nähern, werden in den oberflächennahen Bezirken der Proben Teilschritte der Art



Konzentrationen: n_e und n_{Zn} pro Raumeinheit

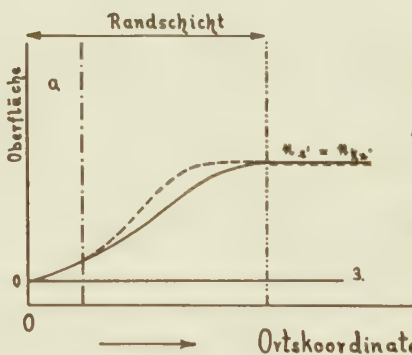
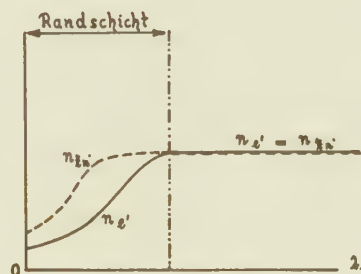


Abb. 4 Räumlicher Verlauf der Konzentration der freien Elektronen n_e' und der Donatoren n_{Zn}' während der einzelnen Übergänge vom Gleichgewicht bei hohen Temperaturen bis zum "gestörten Gleichgewicht" bei tiefen Temperaturen in der ZnO -Randschicht.

ablaufen, wobei (11) der langsamere und stärker temperaturabhängige Teilschritt ist, der seinerseits wieder die Geschwindigkeit des an sich rascheren Teilschrittes (10) und damit die Konzentration an $O_2^{2-}(\sigma')$ bestimmt. Hierbei wird durch den Teilschritt (10) bis zu einer gewissen Tiefe in das ZnO-Gitter hinein eine Raumladungsrandschicht mit Elektronenverarmung aufgebaut, die durch Teilschritt (11) nur sehr langsam wieder abgebaut wird. Durch beide Teilschritte zusammen werden im stöchiometrischen Verhältnis sowohl e' als auch Zn^{2+} "abgesaugt", so daß es schließlich zu einer Verarmung an e' und Zn^{2+} ohne Raumladung kommt, die man nach S C H O T T K Y auch als "chemische Verarmungsrandschicht" bezeichnet. Die räumliche Verteilung an e' und Zn^{2+} in der Randschicht bei den soeben beschriebenen Übergängen ist schematisch in Abb.4 dargestellt. Ein weiterer Ausbau von Zn^{2+} -Ionen und freien Elektronen aus dem Probeninnern an die Oberfläche wird durch die Geschwindigkeit der bei Zimmertemperatur sehr langsam beweglichen Zn^{2+} -Ionen begrenzt, während die rascher beweglichen Elektronen durch das sich ausbildende Diffusionspotential zwischen Zn^{2+} -Ionen und Elektronen auf die langsamere Diffusion der Zn^{2+} -Ionen abgebremst werden. (Fall der ambipolaren Diffusion)

Daraus ist zu ersehen, daß beim Aufbau von Elektronenverarmungsrandschichten die elektrische Leitfähigkeit der Versuchsproben ausschließlich durch diese Randzonen verursacht wird, da die gut leitenden Partien im Innern der ZnO-Körner durch diese "Sperrschichten" voneinander isoliert werden.

Somit ergeben sich für die Sauerstoffdruckabhängigkeit der unter verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellten ZnO-Proben folgende Konsequenzen:

Eine im Vakuum bei 800 °C getemperte Versuchsprobe, die unter Vakuum auf Zimmertemperatur rasch abgekühlt wurde und danach an Luft lagerte und eine hohe Leitfähigkeit in der Größenordnung von $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ besitzt, kann wegen des sehr langsamen Teilschrittes (10) bei 20 °C keine nennenswerte Elektronenverarmungsrandschicht aufbauen, so daß auch die Konzentration an chemisorbiertem Sauerstoff trotz hoher Konzentration an freien Elektronen sehr klein ist, und damit praktisch keine Sauerstoffdruckabhängigkeit zu erwarten ist.

Erst bei Temperaturerhöhung bis etwa 300°C werden die Teilschritte (11) und (10) unter Aufbau der soeben beschriebenen Verarmungsrandschichten rascher. Damit sinkt aber die zu messende Leitfähigkeit ab unter Erhöhung der Konzentration von $O_2^{-(\sigma)}$ an der Probenoberfläche, d.h., die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit der Randschichten nimmt zu. Dabei können die Exponenten in den Beziehungen 9a und 9b bei dem Aufbau von Randschichten sogar größer werden als $\left|\frac{1}{4}\right|$ und $\left|\frac{1}{6}\right|$, wie H A U F F E und E N G E L L [14] an Sinterproben mit einem Wert von $\left|\frac{1}{2}\right|$ bei 20°C zeigen konnten. Im übrigen ist aber aus den dargelegten Gründen zu erwarten, daß die Exponenten sehr stark schwanken und erheblich von der "Vorgeschichte" der Versuchsproben abhängen, wobei wir aus dem bereits Gesagten schließen können, daß die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit in der Randschicht umso geringer ist, je höher die Leitfähigkeit unter Sauerstoff von 760 Torr, dem Ausgangspunkt der Meßreihe, bei der entsprechenden Versuchstemperatur ist und umgekehrt.

So sind Messungen an mit Ga_2O_3 dotierten ZnO-Proben bekannt [15], wo auf Grund der Einbaugleichung



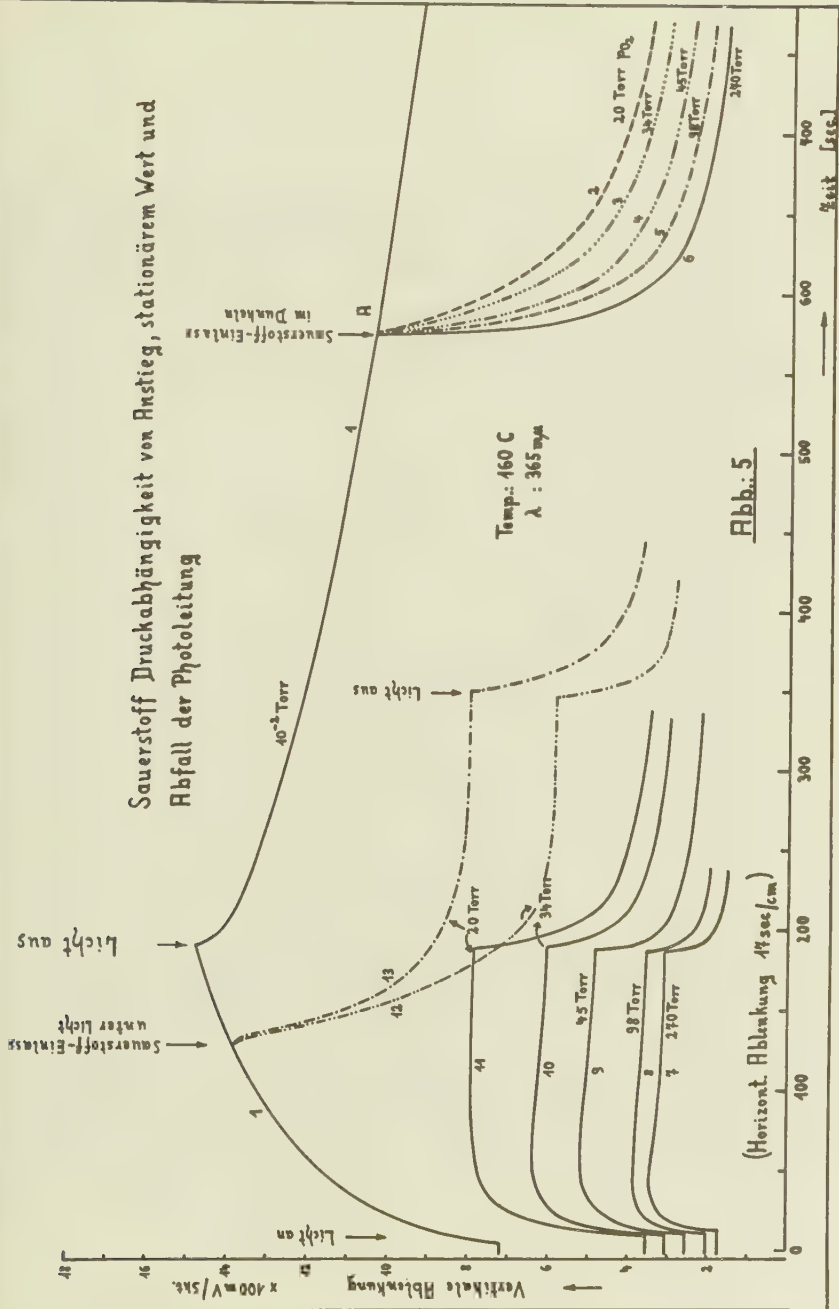
die Konzentration an freien Elektronen erhöht und die an $Zn^{\cdot}$ -Ionen entsprechend verringert wird, was bei einer Sauerstoffeinwirkung eine weitere Abnahme der Zahl der Teilschritte (10) u. (11) pro Zeit- und Flächeneinheit gegenüber undotierten ZnO-Proben bedingt und damit eine äußerst geringe Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit mit den Exponenten $\left|\frac{1}{6}\right| - \left|\frac{1}{10}\right|$ verursacht.

3.3 Abhängigkeit der Dunkel- und der Photoleitfähigkeit vom Sauerstoff-Druck

Temperatur, Lichtintensität und Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes werden jeweils konstant gehalten. Die Versuchsergebnisse sind in den Abb. 5 und 6 dargestellt.

Abb. 5 zeigt die zeitliche Änderung von Anstieg, stationärem Wert und Abfall der Photoleitung bei verschiedenen Sauer-

Sauerstoff Druckabhängigkeit von Anstieg, stationärem Wert und Abfall der Photoleitung



stoff-Drucken. Die Messungen wurden bei 160°C an einer mit 0,04 Mol % Li_2O dotierten ZnO -Probe im ruhenden System durchgeführt. Die Aufnahme der Meßkurven erfolgte oszillographisch.

Ausgang der Meßreihen ist Kurve 1. Sie stellt den Anstieg der Leitfähigkeit unter Licht und den Abfall derselben im Dunkeln bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ Torr dar. Bei jeweiliger Wiederholung dieser Meßkurve wurde dann im Bereich des Abfalls der Photoleitung, an der Stelle A, Sauerstoff verschiedener Drücke in die Meßküvette eingelassen und nun die Geschwindigkeit des Abfalls der Photoleitung in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Druck beobachtet. (Kurven 2-6)

Die Kurven 7-11 stellen den zeitlichen Verlauf der Photoleitung unter den jeweils vorgegebenen Sauerstoffdrücken im Anschluß an die Kurven 2-6 dar.

Die Kurven 12 und 13 zeigen den Abfall der Photoleitung bei Sauerstoff-Zugabe noch während der Belichtung an.

Der stationäre Wert, der sich unter diesen Bedingungen einstellt, stimmt mit dem der Kurven 10 und 11 überein.

Während bei den Meßreihen in Abb.5 der Sauerstoffdruck Parameter war, ist in Abb.6 die Abhängigkeit der Hell- und Dunkelleitfähigkeit vom Sauerstoffdruck direkt dargestellt, wobei $\log \kappa_{\text{D}}$ und $\log \kappa_{\text{H}}$ gegen $\log p_{\text{O}_2}$ aufgetragen sind.

Die Messungen wurden im strömenden System bei 160°C durchgeführt. Als Inertgas wurde Stickstoff verwandt.

Die sich in der logarithmischen Darstellung ergebenden Geraden 1' und 1 zeigen die Zunahmen von Hell- und Dunkelleitfähigkeit mit abnehmendem und die Geraden 2' und 2 die entsprechenden Meßreihen mit steigendem Sauerstoffdruck, nachdem die Versuchsprobe zwischen beiden Meßreihen über Nacht bei der gleichen Versuchstemperatur unter strömendem Stickstoff belassen war.

Aus den Steigungen der Geraden ergeben sich die Werte der Exponenten in den Beziehungen

$$\kappa_{\text{D}} \sim p_{\text{O}_2}^{-x} \quad (12a)$$

und

$$\kappa_{\text{H}} \sim p_{\text{O}_2}^{-y} \quad (12b)$$

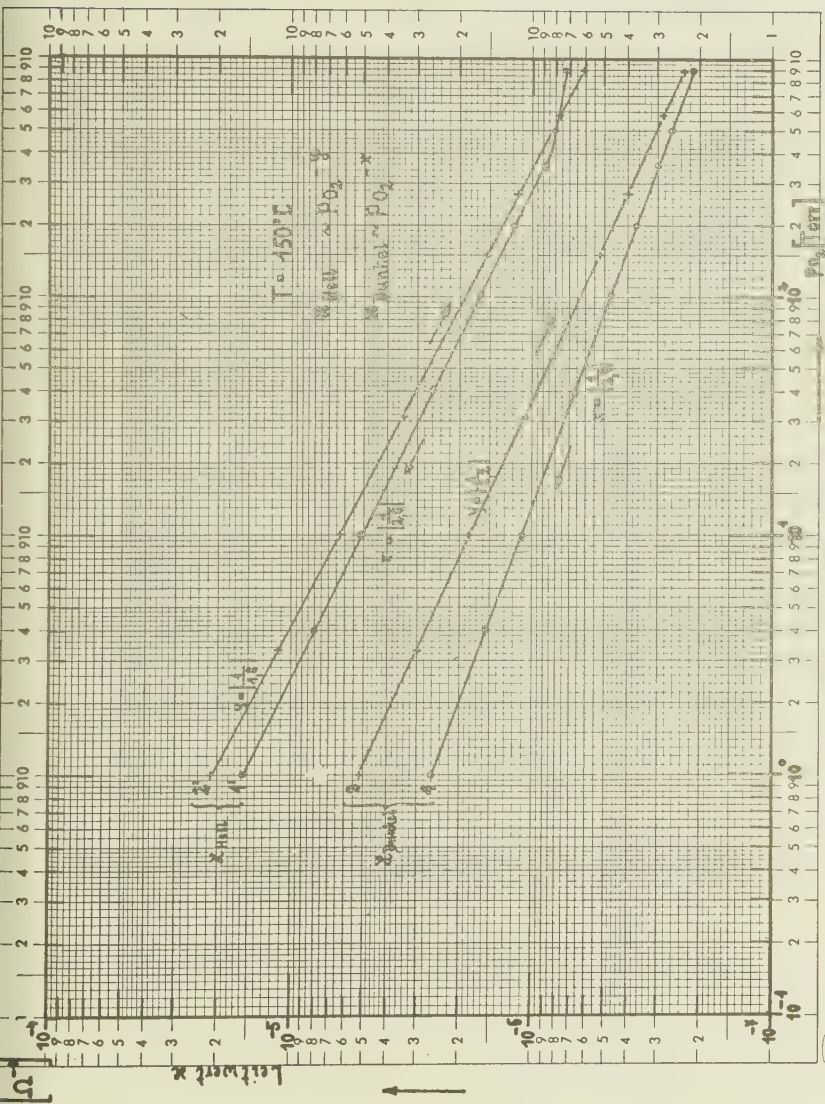


Abb.: 6

Sauerstoff-Druckabhängigkeit der Leit- u. Denkeleitfähigkeit mit zunehmendem Sauerstoffdruck, Zeit zwischen beiden Messungen 12 Min. Messwerte unter Luft (p_{O₂} = 0,21) nach einer Einstrahlungsdauer v. 10 Min.

zu: $\left| \frac{1}{2,7} \right|$

$\left| \frac{1}{2,0} \right|$

$\left| \frac{1}{2,4} \right|$

$\left| \frac{1}{1,8} \right|$

für die Gerade 1

für die Gerade 1'

für die Gerade 2

für die Gerade 2'

und

Man sieht, daß die Exponenten für die Geraden 1' und 2' unter Belichtung jeweils größer sind als die für die Geraden im Dunkeln. Darüberhinaus hat die Gerade 2 im Dunkeln mit zunehmendem Sauerstoffdruck eine größere Steigung als die Gerade 1 mit abnehmenden Sauerstoffdruck.

Ein Zusammenhang zwischen den Exponenten in den Beziehungen (12a) und (12b) für die O_2 -Druckabhängigkeit der Dunkel- und Hell-Leitfähigkeit ergibt sich durch Auftragen von $\log \kappa_H$ gegen $\log \kappa_D$, wobei wiederum Gerade resultieren, deren Steigungsmaß Z den Wert für das Verhältnis $\frac{\log \kappa_H}{\log \kappa_D}$ angibt.

Es gelten somit die folgenden Beziehungen:

$$\kappa_H \approx \kappa_D^Z$$

$$\kappa_D = k_2 p_{O_2}^{-x}$$

$$\kappa_H = (p_{O_2}^{-x})^Z = k_3 p_{O_2}^{-xZ}$$

} (13)

und

$$\frac{\log \kappa_H}{\log \kappa_D} = \frac{\log k_3 p_{O_2}^{-xZ}}{\log k_2 p_{O_2}^{-x}} = Z$$

so daß wir die folgenden Grenzfälle diskutieren können:

Für $Z = 1$ sind die Druckabhängigkeiten von Hell- und Dunkel-Leitfähigkeit gleich. Damit ist auch das Verhältnis von $\frac{\kappa_H}{\kappa_D}$ O_2 -druckunabhängig.

Für $Z > 1$ ist die Druckabhängigkeit der Hell-Leitfähigkeit größer als die der Dunkel-Leitfähigkeit. Das Verhältnis $\frac{\kappa_H}{\kappa_D}$ und damit der Einfluß des Lichtes wird mit abnehmendem Sauerstoffdruck größer.

Für $Z < 1$ wird das Verhältnis von $\frac{\kappa_H}{\kappa_D}$ mit abnehmendem Sauerstoffdruck kleiner; d.h., der Einfluß des Lichtes nimmt in dieser Richtung ab.

In Abb.7 sind die Meßwerte aus Abb.6 im Diagramm $\log \kappa_{\text{Hell}}$ gegen $\log \kappa_{\text{Dunkel}}$ aufgetragen. Die gestrichelte Kurve zeigt den Fall an, wo κ_{Hell} und κ_{Dunkel} gleich werden; d.h., wo keine Photoleitung mehr meßbar ist.

Wie wir sehen, sind die Steigungsmaße der sich in Abb.7 ergebenden Geraden jeweils größer als 1, wobei das Steigungsmaß der Geraden für das Kurvenpaar 1' 1 aus Abb.6 mit dem Wert $\frac{1}{0.4}$ wiederum größer ist als das Steigungsmaß der Geraden für das Kurvenpaar 2' 2 mit dem Wert $\frac{1}{0.9}$.

Unter Zugrundelegung der in der Einleitung beschriebenen Teilschritte (1a) und (2a) für die im Dunkeln und unter Lichteinstrahlung erzeugten Ladungsträger und ihre Rekombination gemäß

$$O_2^{-(\sigma)} + e' - |e| \xrightarrow{k_1} O_2^{x(\sigma)} + e' \quad (14)$$

und

$$e' + O_2^{x(\sigma)} \xrightarrow{\frac{k_2}{k_1'}} O_2^{-(\sigma)} \quad (15)$$

wird die Bildungsgeschwindigkeit der Konzentration an freien Elektronen gegeben durch die Beziehung

$$\dot{n}_{e'} \equiv \frac{dn_{e'}}{dt} = - \left(\frac{d[O_2^{-(\sigma)}]}{dt} \right)_1 - \left(\frac{d[O_2^{-(\sigma)}]}{dt} \right)_2 \quad (16)$$

Es bedeuten

$$- \left(\frac{d[O_2^{-(\sigma)}]}{dt} \right)_1 = k_1 n_{O_2^{-(\sigma)}} n_{e' - |e|} \quad (17)$$

und

$$- \left(\frac{d[O_2^{-(\sigma)}]}{dt} \right)_2 = - k_2 n_{e'} n_{O_2^{x(\sigma)}} + k_1' n_{O_2^{-(\sigma)}} \quad (18)$$

Für den stationären Zustand mit $\frac{dn_{e'}}{dt} = 0$ ergibt sich somit die Konzentration der freien Ladungsträger zu

$$n_{e'} = \frac{k_1 n_{O_2^{-(\sigma)}} n_{e' - |e|}}{k_2 n_{O_2^{x(\sigma)}}} + \frac{k_1' n_{O_2^{-(\sigma)}}}{k_2 n_{O_2^{x(\sigma)}}} \quad (19)$$

bzw.

$$n_{e'} = \frac{n_{O_2^{-(\sigma)}}}{k_2 n_{O_2^{x(\sigma)}}} \left(k_1 n_{e' - |e|} + k_1' \right) \quad (20)$$

Für den Fall, daß $k_2' \ll k_1$ und $n_{e'-|e|} \sim \frac{1}{2}$, der Lichtintensität, gesetzt werden kann, ist:

$$n_{e'_{\text{phot}}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{n_{O_2}(\sigma)}{n_{O_2'}(\sigma)} \cdot \frac{1}{2} \quad (21)$$

Beziehung (21) besagt, daß die Konzentration der Ladungsträgererzeugung durch Licht bei konstanter Lichtintensität proportional der Konzentration an chemisorbiertem und umgekehrt proportional der Konzentration an physisorbiertem Sauerstoff an der Probenoberfläche ist, wobei das Verhältnis $\frac{n_{O_2}(\sigma)}{n_{O_2'}(\sigma)}$ durch die Vorbehandlung der Versuchsproben und durch die Wahl der Herstellungsbedingungen entscheidend beeinflusst werden kann, was bereits in Kap. 3,2 dargelegt wurde. Für den Fall, daß an der Probenoberfläche ein Chemisorptionsgleichgewicht gemäß der Beziehung

$$K = \frac{n_{O_2'}(\sigma) \cdot n_{e'_{\text{Dunkel}}}}{n_{O_2}(\sigma)} \quad (21a)$$

eingestellt ist, ergibt sich zusammen mit (21) die Beziehung

$$n_{e'_{\text{phot}}} \sim n_{e'_{\text{Dunkel}}} \cdot \frac{1}{2} \quad (21b)$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Hell- und Dunkelleitfähigkeit, der auch schon aus der Literatur [7] bekannt ist, wird verständlicherweise umso besser erfüllt sein, je geringer die Lichtintensität ist, und je weniger dadurch das Chemisorptionsgleichgewicht durch Licht gestört wird. Zusammen mit den Beziehungen (13) wird ersichtlich, daß in diesem Fall für Hell- und Dunkelleitfähigkeit die gleiche Sauerstoff-Druckabhängigkeit besteht, Z also den Wert 1 hat. Ferner gilt Beziehung (21b) nur für sehr niedrige Dunkelleitfähigkeiten etwa bis $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei wesentlich höheren Dunkelleitfähigkeiten ergeben sich Abweichungen von Beziehung (21b).

In der Literatur [7] findet man für diesen Bereich die Beziehung

$$\kappa_{\text{phot}} \sim \kappa_{\text{Dunkel}}^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{2} \quad (21c)$$

d.h., mit steigender Dunkelleitfähigkeit nähert sich $\frac{\kappa_{\text{Hell}}}{\kappa_{\text{Dunkel}}}$ der Geraden in Abb.7, wo κ_{Hell} und κ_{Dunkel} identisch werden. (Dieses Verhalten rührt offenbar daher, daß bei sehr hohen Leitfähigkeiten im Dunkeln das Chemisorptionsgleichgewicht (21b) nicht mehr eingestellt ist, und somit (21b) auch nicht mehr gilt.)

Wenn aber andererseits in Beziehung (20) $n_{O_2}(\sigma) \sim p_{O_2}$ gesetzt werden kann, und unter den jeweils eingestellten Sauerstoffdrücken bei hohen Lichtintensitäten $\kappa_1 \gg \kappa'_2 > \kappa_2$ ist, erhöht sich die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Photoleitung gegenüber der Dunkelleitfähigkeit, was durch eine Zunahme des Verhältnisses $\frac{\kappa_{\text{Hell}}}{\kappa_{\text{Dunkel}}}$ mit abnehmendem Sauerstoffdruck angezeigt wird. κ'_2 hat aber in jedem Fall einen endlichen Wert. Verbleibt somit die Versuchssprobe im Dunkeln lange genug unter sehr niedrigen Sauerstoffdrücken, so wird durch die ständig anhaltende, wenn auch zeitlich sehr langsame Sauerstoffdesorption im Dunkeln die Konzentration an $O_2^{-(\sigma)}$ auf der Probenoberfläche immer mehr verringert und damit die Konzentration an freien Elektronen erhöht. In diesem Falle wird auch die Konzentration der Zentren, die mit den Elektron-Lochpaaren gemäß (14) abreagieren können, geringer, so daß jetzt unter Lichteinstrahlung auch das Verhältnis $\frac{\kappa_{\text{Hell}}}{\kappa_{\text{Dunkel}}}$ kleiner wird, was in der geringeren Steigung der Geraden 2,2' in Abb.7 gegenüber der Steigung der Geraden 1,1' zum Ausdruck kommt, wo zwischen beiden Meßreihen, wie bereits beschrieben, die Probe über Nacht unter strömendem Stickstoff war. Proben, die von vornherein durch Tempern im Vakuum eine sehr hohe Dunkelleitfähigkeit besitzen und damit, wie bereits in Kap. 3.2 dargelegt, eine sehr geringe Konzentration an $O_2^{-(\sigma)}$ haben, zeigen weder im Dunkeln eine nennenswerte Sauerstoffdruckabhängigkeit noch unter Licht eine meßbare Änderung der Leitfähigkeit. Wie sich somit zeigt, wird durch Licht lediglich die Desorptionsgeschwindigkeit im Dunkeln erhöht, nicht aber das Ausmaß der Sauerstoffdesorption zur Zeit $t \rightarrow \infty$. Dieses Verhalten wird noch einmal in einer schematischen Darstellung in Abb.8 dargestellt. Kurventeil A in Abb.8 gibt bei konstanter Temperatur den zeitlichen Anstieg der Dunkelleitfähigkeit einer ZnO-Probe wieder, die vorher bei höherem Sauerstoffdruck

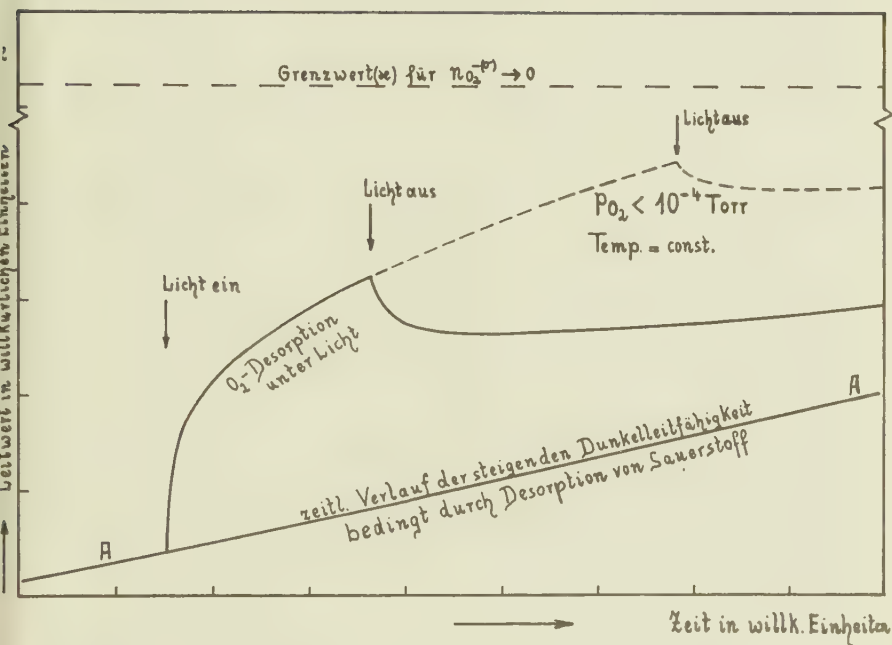


Abb.8 : Schematische Darstellung zeigt die Annäherung von Hell- und Dunkelkoeffizienten unter Desorption von $O_2^{(\sigma)}$, wobei

$$-\frac{dn_{O_2}^{(\sigma)}_{\text{Hell}}}{dt} > -\frac{dn_{O_2}^{(\sigma)}_{\text{Dunkel}}}{dt}$$

ist, an einen gemeinsamen Grenzwert, für den $n_{O_2}^{(\sigma)} \rightarrow 0$ gilt, und wo deshalb weder im Dunkeln noch unter Licht eine weitere Leitfähigkeitsänderung erfolgen kann.

getempert wurde und sich nun im Vakuum befindet, wo eine laufende Desorption des Sauerstoffs unter Leitfähigkeitserhöhung stattfindet.

Unter Lichteinstrahlung wird aber die Desorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff vergrößert. Damit wird verständlich, daß in der sich anschließenden Dunkelperiode die Leitfähigkeit nicht auf den Ausgangswert vor Einschaltung des Lichtes absinken kann, sondern sich nur dem Leitfähigkeitswert nähert, der im Dunkeln ohne Lichtperiode nach entsprechend langer Zeit ebenfalls erreicht worden wäre. Für den Fall, daß dieser Wert der Leitfähigkeit im Dunkeln einmal erreicht wird, ist eine Änderung der Leitfähigkeit unter der Einwirkung von Licht gegenüber der vorausgehenden Einstrahlung nur noch verschwindend klein.

Sauerstoffdruckabnahme und Temperaturerhöhung erhöhen in gleicher Weise, wenn auch nach anderen Gesetzmäßigkeiten, die Desorption von Sauerstoff im Dunkeln, so daß auch die Temperaturabhängigkeit der Photoleitung ähnliches Verhalten zeigt wie die Sauerstoffdruckabhängigkeit, was im folgenden gezeigt werden soll.

3.4 Temperaturabhängigkeit der Dunkel- und der Photoleitung bei konstanter Lichtintensität, konstanter Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes, variierendem Sauerstoff-Druck, sowie unterschiedlichem Ausgangszustand der Versuchsproben.

Bemerkenswert ist zunächst der in Abb.9 (Kurve 1-4) wiedergegebene Verlauf der Dunkelleitfähigkeit unter niedrigen Sauerstoff-Drucken bei steigender und sinkender Temperatur im $\log \kappa - \frac{1}{T}$ Diagramm, wie er auch schon in der Literatur [16] beschrieben ist.

Die Versuchsproben waren unter Sauerstoff von 760 Torr bei 800°C 5 Std. lang getempert worden und lagerten bis zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit an Luft bei Zimmertemperatur.

Meßpunkt I in Kurve 1 stellt den Ausgangspunkt der Meßreihen

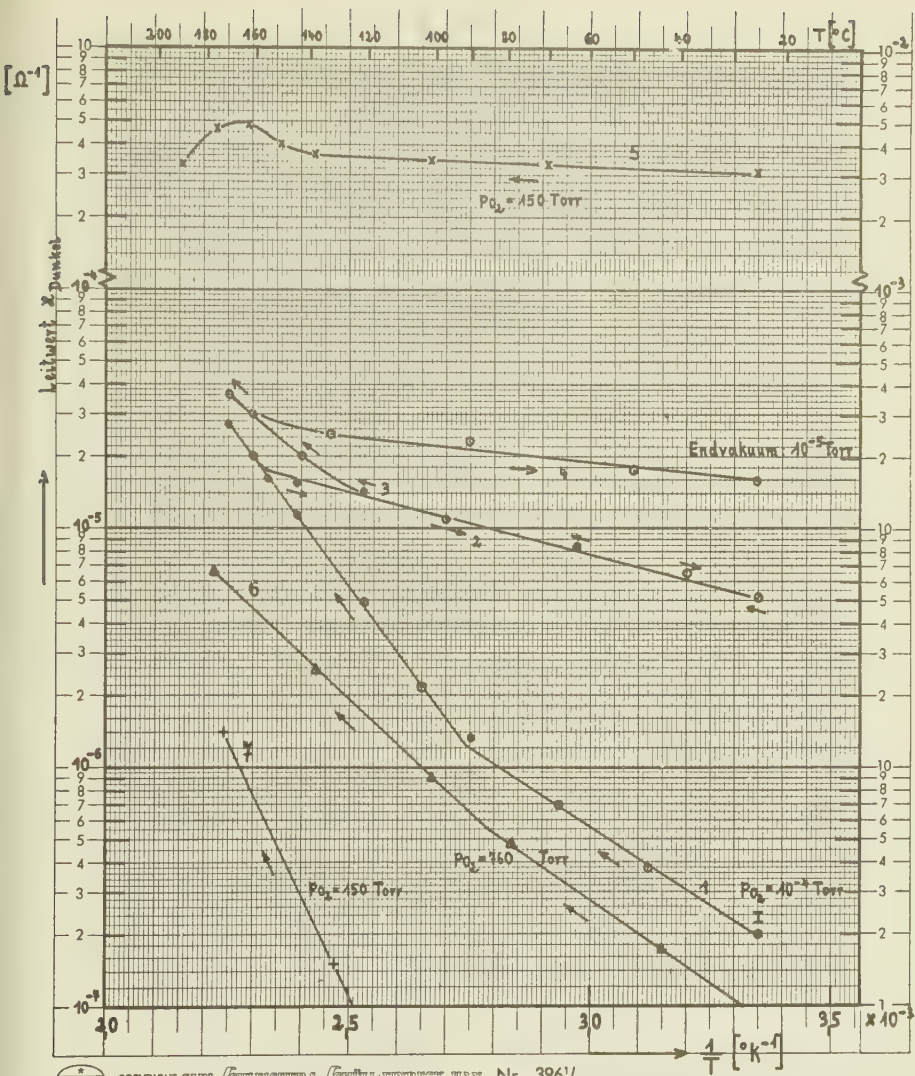


Abb.:9 Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit

- Kurven 1-4 : bei alternierender Aufheizung und Wiederabkühlung einer in Sauerstoff getemperten ZnO -Probe unter Vakuum
- Kurve 5 : der gleichen ZnO -Probe unter Sauerstoff (760 Torr)
- Kurve 6 : einer im Vakuum getemperten ZnO -Probe unter Sauerstoff (150 Torr)
- Kurve 7 : einer mit 0,04 Mol% Li_2O dotierten ZnO -Probe (siehe Abb.10)

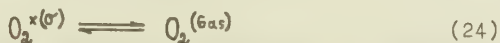
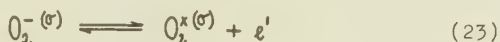
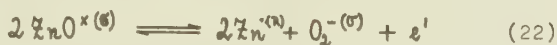
im Vakuum von 10^{-4} Torr bei 25°C dar. Kurve 1 gibt den Verlauf des Leitfähigkeitsanstieges mit steigender Temperatur unter Beibehaltung des Vakuums wieder. Die sich anschließenden Kurvenzüge 2-4 zeigen den weiteren Verlauf der Leitfähigkeitsänderung bei alternierender Abkühlung und Wiederaufheizung (Richtung durch Pfeil gekennzeichnet) ebenfalls unter Vakuum.

Wie sich zeigt, sind die MeBreihen im untersuchten Temperaturbereich von $20 - 200^{\circ}\text{C}$ nicht reproduzierbar. Die MeBreihen ergeben jeweils Geraden mit einer Knickstelle, wobei die resultierende Teilgerade mit der größeren Steigung jeweils dem Gebiet höherer Temperaturen entspricht. Durch den Rhythmus von Erhitzungs- und Abkühlungsperiode werden die Steigungen der flacheren Geraden immer kleiner, während sich die zugehörigen Knickpunkte immer mehr nach höheren Temperaturen hin verschieben.

Kurve 5 in Abb.9 zeigt einen weiteren Fall der Leitfähigkeitsänderung einer ZnO -Probe mit steigender Temperatur im Dunkeln. Diese Versuchsprobe war nicht unter Sauerstoff sondern im Vakuum von 10^{-3} Torr ebenfalls bei 800°C 5 Std. lang getempert und auch unter Vakuum auf Zimmertemperatur sehr rasch abgekühlt worden. Bis zur Messung der Leitfähigkeit lagerte die Probe wie im vorhergehenden Falle an Luft. Die Temperaturerhöhung während der MeBreihe erfolgte unter Luft ($p_{\text{O}_2} = 150$ Torr). Wie das Meßergebnis zeigt, ändert sich die Dunkelleitfähigkeit mit steigender Temperatur bis ca. 160°C nicht nennenswert. Bei 180°C sinkt die Leitfähigkeit dann nach Durchlaufen eines schwach ausgeprägten Maximums mit weiter steigender Temperatur sogar ab.

Die zu erwartende Fehlordnung der hier verwandten Versuchsprobe auf Grund der Herstellungsbedingungen haben wir bereits in Kap. 3.2 diskutiert. Hier ist die Konzentration an freien Elektronen schon bei Zimmertemperatur zu Beginn der MeBreihe so hoch, daß eine Temperatursteigerung in einem sehr niedrigen Temperaturbereich verglichen mit der Temperatur der Temperung unter Vakuum keine zusätzlichen Ladungsträger mehr erzeugen kann.

Wie wir somit aus dem Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in Abb. (9) schließen dürfen, sind für die Bildung und die Abnahme der freien Ladungsträger mit der Änderung der Temperatur und dem O_2 -Druck maßgeblich die Änderungen der Teilgleichgewichte



verantwortlich. Dabei können wir bezüglich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit folgende Gesetzmäßigkeiten hervorheben, die für das Verständnis der folgenden Meßergebnisse von größter Wichtigkeit sind.

1. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sind umso kleiner, je höher die Konzentrationen der freien Ladungsträger auf Grund der in Kap. 2.2 und 3.2 beschriebenen Herstellungsbedingungen der Versuchsproben oder durch eine andere entsprechende Vorbehandlung zu Beginn der Meßreihen sind, und je höher der Sauerstoffdruck in der Meßküvette ist. Ferner muß der Temperaturbereich der Meßreihe kleiner sein als die Temperatur, die das Teilgleichgewicht (22) entweder nach der einen oder der anderen Seite verschiebt. Für den Fall, daß diese Temperatur erreicht wird und der O_2 -Druck im Gasraum und damit die Konzentration an physisorbiertem Sauerstoff größer ist als es der Gleichverteilung von $Zn^{(N)}$ -Ionen, freien Elektronen, sowie $O_2^{-(s)}$ und $O_2^{(s)}$ Teilchen an der Oberfläche unter dieser Temperatur entspricht, wird (22) und damit auch (23 und 24) unter Abnahme der Leitfähigkeit so weit nach links verschoben, bis sich bei noch höheren Temperaturen ein wirkliches Oberflächengleichgewicht zwischen Festkörper und Gasphase eingestellt hat und damit der Leitfähigkeitsabfall mit steigender Temperatur zu Ende ist.

Ist hingegen der Sauerstoff-Druck im Gasraum während der Temperaturerhöhung sehr klein, so wird bei entsprechend hoher Temperatur (22) nach rechts verschoben. Es stellt

sich ein neuer stationärer Zustand ein, bei dem mit steigender Temperatur so viel Elektronen neu gebildet werden, wie $O_2^{x(\sigma)}$ -Teilchen gemäß (22) und (23) an der Probenoberfläche entstehen. An dieser Stelle wird der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit augenblicklich größer, was an dem Auftreten der Knickpunkte in den Geraden der $\log \kappa - \frac{1}{T}$ Darstellung ersichtlich ist.

2. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit werden hingegen umso größer, je niedriger die Konzentration an freien Elektronen bei tiefen Temperaturen zu Beginn der Meßreihe ist und je niedriger der Sauerstoffdruck in der Meßküvette gehalten wird, und je rascher damit (22-24) nach rechts verschoben werden. Halten wir dagegen den Sauerstoffdruck unter sonst gleichen Bedingungen groß, so werden die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit jetzt wieder kleiner als unter niedrigen Sauerstoffdrücken, was in Abb.9 Kurve 6 dargestellt ist. Die Meßreihe wurde unter Sauerstoff ($p_{O_2} = 760$ Torr) an der gleichen Versuchsprobe vorgenommen, an der der Temperaturverlauf der Leitwerte im Vakuum erhalten wurde.

In der Folge werden wir zeigen, welcher Zusammenhang nun zwischen der Änderung der Leitfähigkeit unter Licht und den Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit besteht.

Wie aus Abb.10 ersichtlich ist, folgt auch die Temperaturabhängigkeit der Photoleitung wie die der Dunkelleitfähigkeit einem Exponentialgesetz. Gemäß der Beziehung

$$\kappa = \text{const. exp. } \left(-\frac{\Delta E}{4kT} \right) \quad (25)$$

können wir aus der Steigung der Geraden im $\log \kappa - \frac{1}{T}$ Diagramm die entsprechenden Temperaturkoeffizienten der Photoleitung angeben.

Auch die Geraden der Temperaturabhängigkeit der Photoleitung setzen sich im allgemeinen aus zwei Teilgeraden zusammen, wobei die resultierenden Knickpunkte annähernd bei der gleichen Temperatur wie die der Dunkelleitfähigkeit liegen.

Unterhalb der Knickpunkte, also nach tieferen Temperaturen

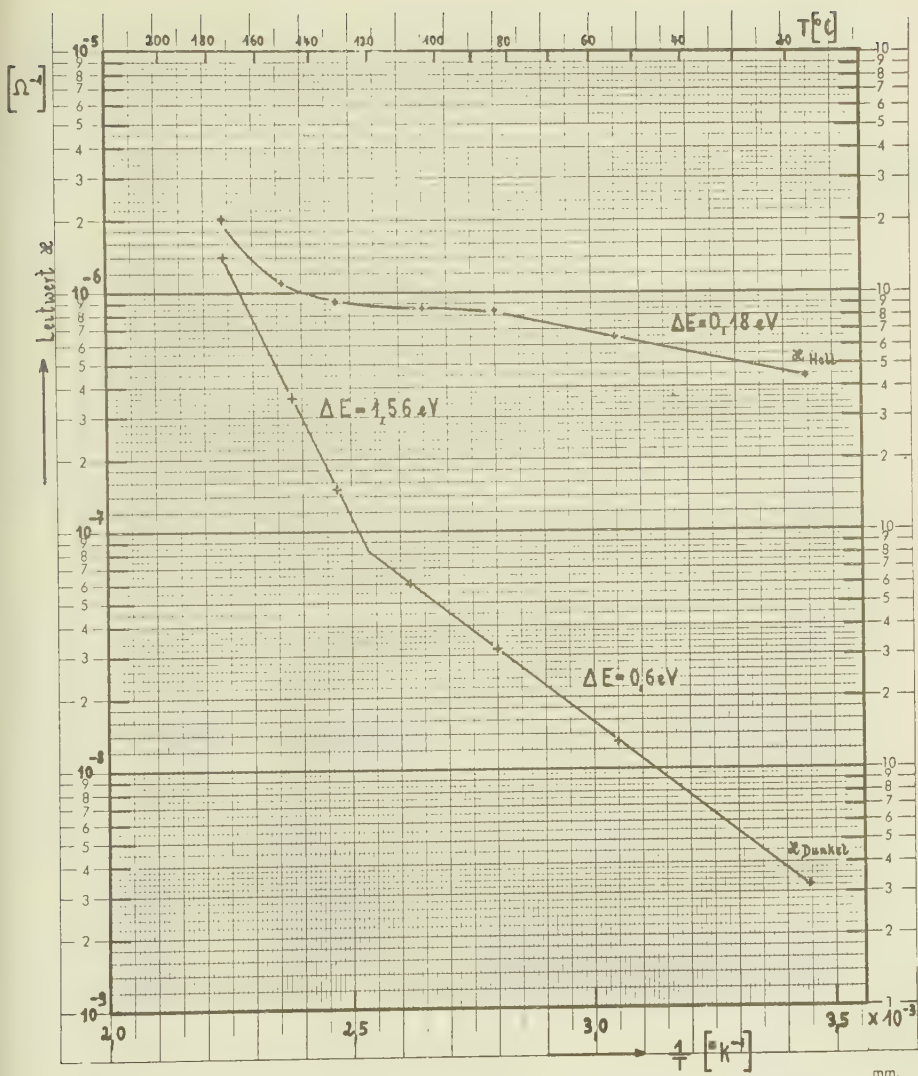


Abb.10 : Temperaturabhängigkeit der Hell- (κ_{Hall}) und Dunkel- (κ_{Dunkel}) Leitfähigkeit einer mit 0,04 Mol% Li_2O dotierten ZnO -Probe unter Luft ($p_{\text{O}_2} = 150 \text{ Torr}$)

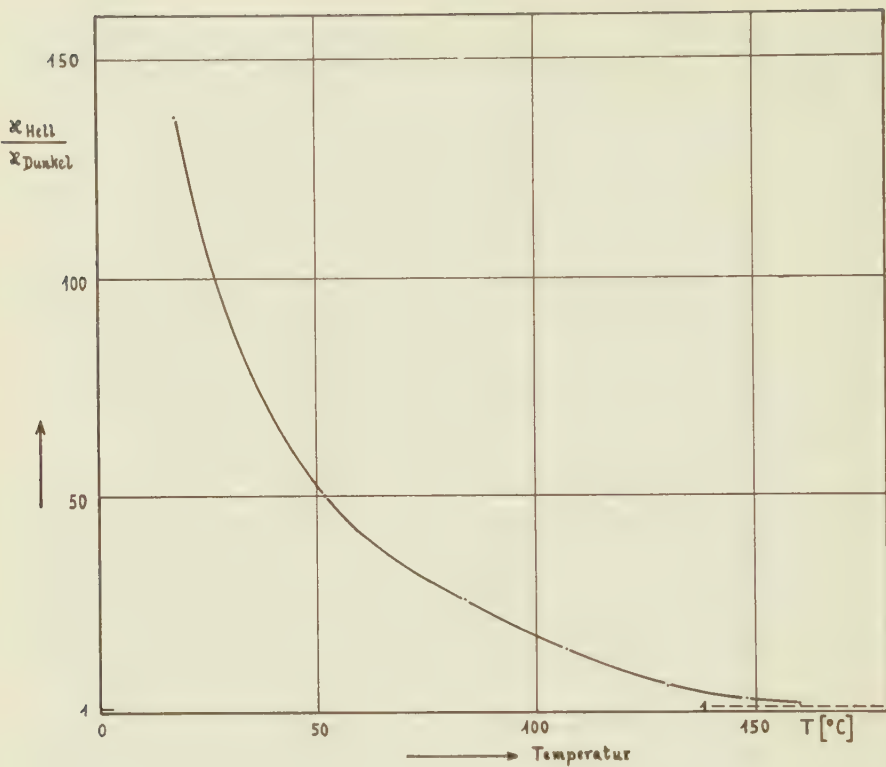


Abb.11 : Der Quotient zweier e-Funktionen, nämlich der aus Hell- und Dunkelleitfähigkeit als Funktion der Temperatur, ergibt wiederum einen exponentiellen Verlauf. Die Messwerte entstammen der Abb.10.

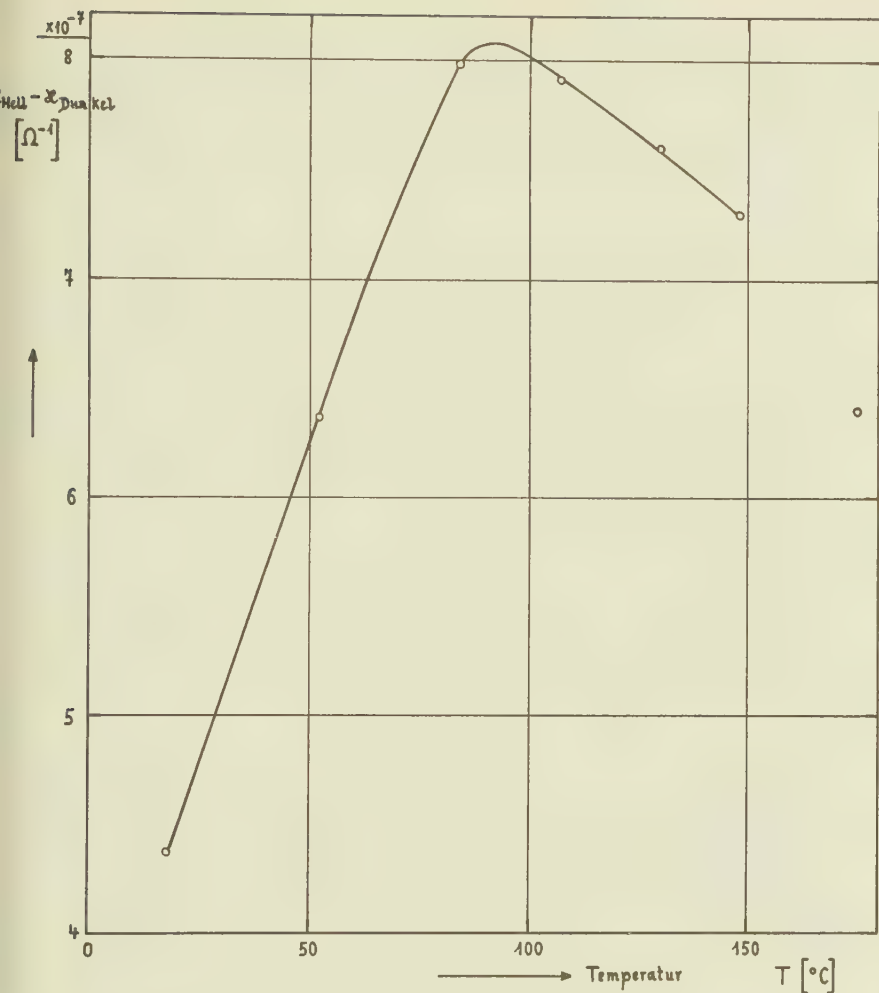


Abb. 12 : Differenz Hell- minus Dunkelleitfähigkeit als Funktion der Temperatur; gemäss der Differenzbildung zweier e-Funktionen mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten. Die Messwerte entstammen der Abb.10.

hin, ist der Temperaturkoeffizient der Photoleitung stets kleiner als der der Dunkelleitfähigkeit. Oberhalb der Knickpunkte, also nach höheren Temperaturen hin, werden die Temperaturkoeffizienten der Photo- und der Dunkelleitung annähernd gleich.

Der Quotient zweier e-Funktionen und damit der Quotient von Hell- und Dunkelleitfähigkeit als Funktion der Temperatur aufgetragen, ergibt wiederum eine e-Funktion. Dieses Verhalten ist in Abb.11 mit den Werten aus Abb.10 dargestellt, wobei sich zeigt, daß das Verhältnis $\frac{\kappa_{\text{Hell}}}{\kappa_{\text{Dunkel}}}$ an den vorliegenden ZnO-Proben schon bei 150°C bereits einen so niedrigen Wert erreicht (die Kurve nähert sich asymptotisch dem Wert 1), daß eine zusätzliche Ladungsträgererzeugung unter Licht bei Temperaturen $> 150^{\circ}\text{C}$ kaum mehr meßbar ist.

Die Differenz zweier e-Funktionen mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten ergibt bekanntlich eine Kurve, die durch ein Maximum führt. Dieses Verhalten ist mit der Abhängigkeit der Differenz $\kappa_{\text{Hell}} - \kappa_{\text{Dunkel}}$ von der Temperatur in Abb.12 dargestellt. Dabei zeigt sich, daß das auftretende Maximum bei der gleichen Temperatur wie die Knickpunkte in Abb.10 liegt.

Tragen wir in Abb.13 die Temperaturkoeffizienten der Photoleitfähigkeit unterhalb der Knickpunkte gegen die zugehörigen Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit auf, so sehen wir, daß mit abnehmenden Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit die Temperaturkoeffizienten der Hell-Leitfähigkeit sich einem Grenzwert nähern, wo beide Temperaturkoeffizienten identisch werden. Das bedeutet aber, daß der Einfluß des Lichtes auf die Änderung der Leitfähigkeit umso geringer wird, je kleiner der Temperaturkoeffizient der zugehörigen Dunkelleitfähigkeit ist, und je höher damit die Konzentrationen an freien Elektronen im Zinkoxyd werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kap. 3.3 können wir somit sagen, daß in diesen Fällen die Konzentration an chemisorbiertem Sauerstoff an der Probenoberfläche entsprechend der hohen Konzentration an freien Elektronen so klein ist, daß eine Abreaktion der durch Lichteinstrahlung erzeugten Elektron-Lochpaare

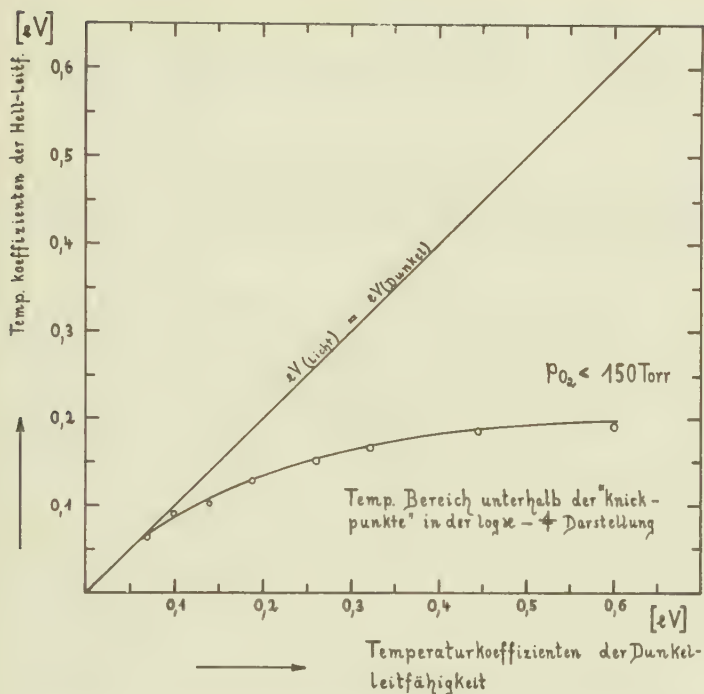


Abb.13 : Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten der Hell-Leitfähigkeit von denen der Dunkelleitfähigkeit unterhalb der "Knickpunkte" in der $\log \kappa - \frac{1}{T}$ Darstellung; mit Einzeichnung der Grenzgerade, wo beide Temperaturkoeffizienten identisch werden.

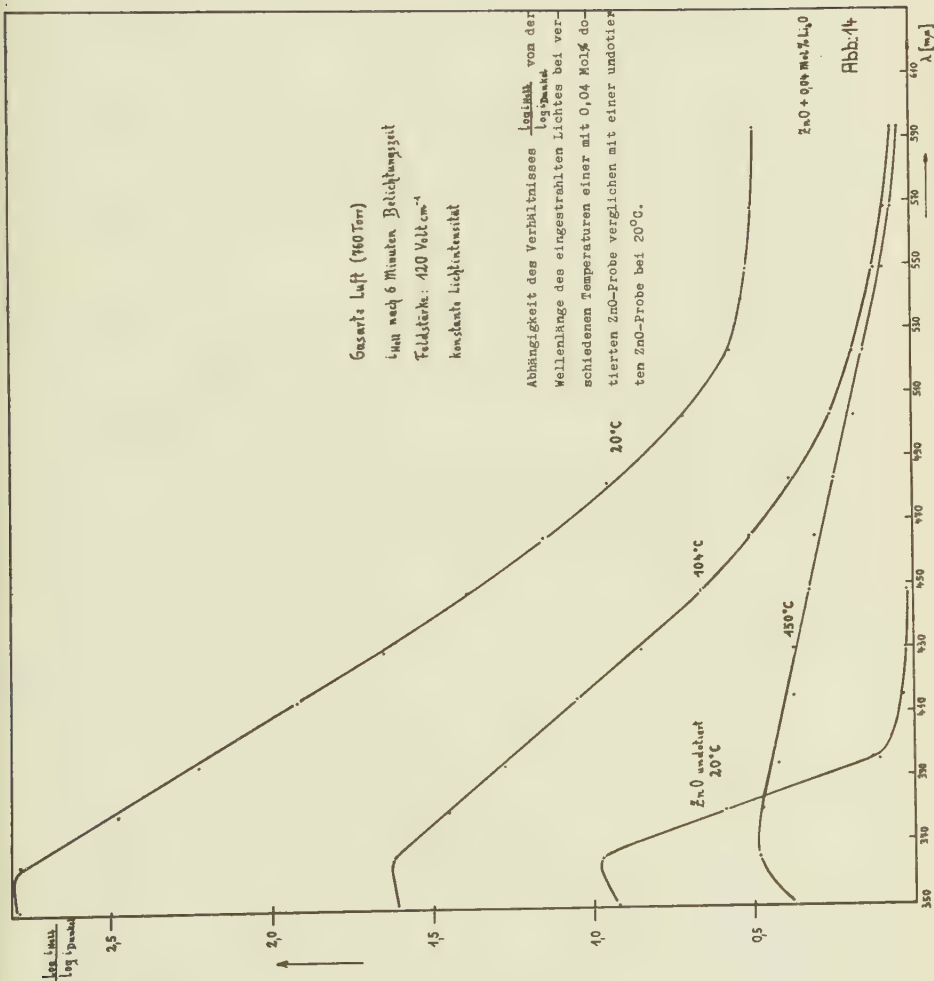
mit $O_2^{-(\sigma)}$ unter Bildung weiterer Elektronen gemäß (14) kaum mehr meßbar ist.

3.5 Abhängigkeit der Photoleitung von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes an reinen und mit Li_2O dotierten ZnO-Proben

In Abb.14 ist der spektrale Verlauf des Verhältnisses von Hell- zu Dunkelleitfähigkeit von reinem und mit Li_2O dotiertem ZnO logarithmisch gegen die Wellenlänge aufgetragen. Betrachten wir zunächst den jeweiligen Kurvenverlauf bei $20^\circ C$, so zeigt sich, daß das Verhältnis von Hell- zu Dunkelleitfähigkeit an mit Li_2O dotiertem ZnO nicht nur größer ist als an undotiertem, sondern daß auch die Empfindlichkeit der Photoleitung sich bei dotiertem ZnO noch weit in das sichtbare Spektralgebiet erstreckt. Zum Vergleich sind in Abb.15 die Remissionsspektren der Proben dargestellt. Wie wir in beiden Abbildungen sehen, wirkt eine Dotierung mit Li_2O sensibilisierend gegenüber Licht einer Wellenlänge, die größer ist als sie der Absorptionskante des undotierten Zinkoxydes bei $385\text{ m}\mu$ entspricht.

Weiterhin kann man aus Abb. 14 das Ausmaß der Abnahme des Verhältnisses von Hell- zu Dunkelleitfähigkeit der dotierten ZnO-Probe für den gesamten Wellenlängenbereich mit steigender Temperatur erkennen.

Der Einfluß der Dotierung von Li_2O auf die spektrale Lichtempfindlichkeit der Photoleitung wurde bereits in meiner Diplomarbeit [23] erläutert.



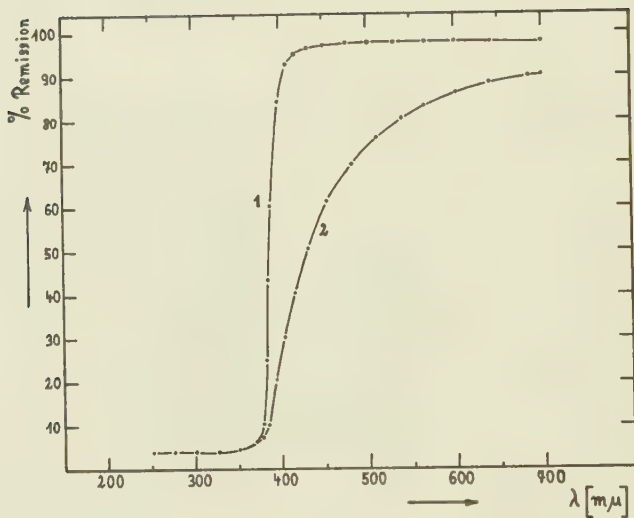


Abb.15 : Remissionsspektren bei 20 °C gegen $BaSO_4$ als Bezugs-
substanz;

Kurve 1 : reines ZnO

Kurve 2 : $ZnO + 0,04$ Mol % Li_2O

4 Das Verhalten von Kohlenmonoxyd an Zinkoxyd-Oberflächen

4.1 Einfluß von CO auf die elektrische Leitfähigkeit von unbelichtetem Zinkoxyd

Zum Verständnis des Einflusses von CO auf die Photoleitung von ZnO war das Studium der CO-Aufnahmen an ZnO-Oberflächen im Dunkeln und deren Einfluß auf die Dunkeleleitfähigkeit erforderlich, da aus den in der Literatur [17, 18] vorliegenden Messungen sich kein klares Bild ergibt. Daher wurde von uns der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeitsänderung von ZnO unter dem Einfluß von CO bei verschiedenen Drucken und Temperaturen untersucht, der die früher von H A U F F E und S C H L O S S E R^[9] durchgeführten Gasverbrauchsmessungen sinnvoll ergänzt.

Abb.16 zeigt als charakteristisches Beispiel den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeitsänderung von ZnO unter dem Einfluß von Kohlenmonoxyd.

Hierbei verliefen die Versuche in folgender Weise.

Zinkoxyd wurde über mehrere Stunden bei der entsprechenden Versuchstemperatur evakuiert, bis das Endvakuum von 10^{-5} Torr und der sich einstellende Wert der Leitfähigkeit zeitlich nahezu konstant waren. (Teil A des Kurvenverlaufs)

Danach wurde die Probe mit CO von bestimmtem Gasdruck beschickt (Teil B des Kurvenverlaufs). CO hatte beim Einlaß in die Meßküvette jeweils durch Vorwärmung des Gases die gleiche Temperatur wie die Versuchsprobe selbst, wie bereits in Kap.2.2 ausführlich beschrieben wurde.

Nach der Einwirkungszeit von CO auf Zinkoxyd wurde abermals evakuiert. (Teil C des Kurvenverlaufs)

Wie man aus dem Kurvenverlauf erkennt, nimmt die Leitfähigkeit während der CO-Einwirkung zunächst ab, durchläuft ein Minimum, und nimmt dann sehr langsam zu. Erst bei nachfolgendem Evakuieren steigt die Leitfähigkeit schlagartig an und erreicht einen etwas höheren Wert als den, der sich zum gleichen Zeitpunkt einstellen würde, wenn man die Versuchsprobe, statt der Einwirkung von CO auszusetzen, diese weiter im Vakuum belassen hätte. (Gestrichelte Kurve zwischen A und C)

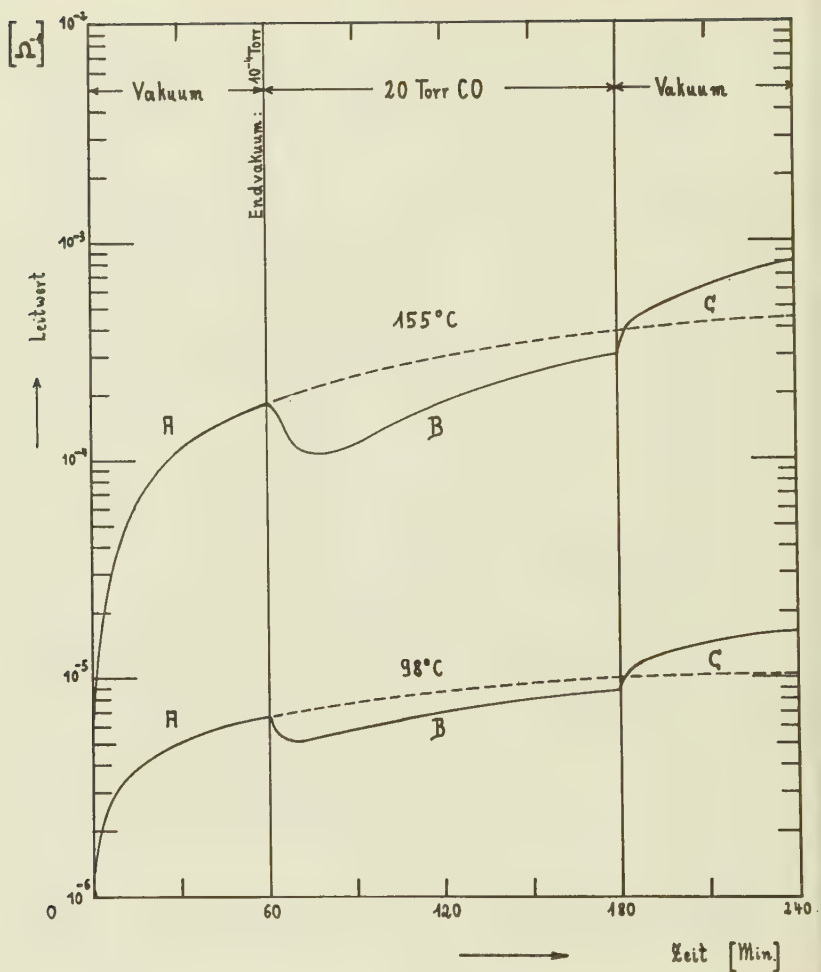
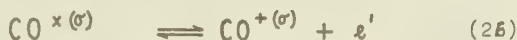


Abb.16 : Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit in der Reihenfolge
 -Vakuum, CO - Einwirkung, Vakuum-an reinem ZnO.
 $p_{CO} = 20$ Torr, $T = 98$ und 155°C .

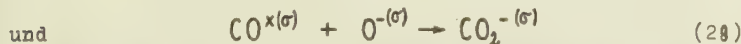
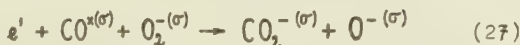
Die Kurvenverläufe bei verschiedenen Temperaturen unterscheiden sich nur dadurch, daß die jeweiligen Zu- und Abnahmen der Leitfähigkeit umso stärker ausgeprägt sind, je höher die Temperaturen während der einzelnen Meßreihen sind. Der Verlauf der Leitfähigkeit unter CO bei konstanter Temperatur erwies sich im Bereich von 1-760 Torr als nahezu CO-druckunabhängig.

Damit zeigt sich aber, daß wir aus dem Gesamtverlauf der zeitlichen Leitfähigkeitsänderung in Abb.16 mit der Folge Vakuum-CO-Einwirkung - Vakuum nicht schließen können, daß CO an ZnO-Oberflächen gemäß der Beziehung

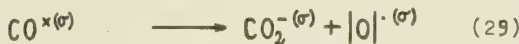


chemisorbiert, vielmehr erscheint uns dieser Schritt am ZnO deshalb sehr fragwürdig, weil die Leitfähigkeit in der Evakuierungsperiode nach der CO-Einwirkung schlagartig ansteigt, wir aber im Falle einer Chemisorption gemäß (26) infolge deren Rückschritt unter Vakuum gerade eine Abnahme der Leitfähigkeit erwarten sollten.

Zur Deutung dieses Verhaltens müssen wir eher annehmen, daß sich an den Adsorptionsschritt von CO Folgereaktionen anschließen, die einerseits in einer Abreaktion von $\text{CO}^{x(\sigma)}$ mit noch an der Probenoberfläche chemisorbiertem Sauerstoff bestehen und die unter Bildung von $\text{CO}_2^{-(\sigma)}$ und unter Elektronenverbrauch gemäß der Beziehungen

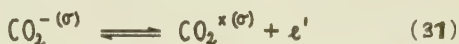


ablaufen und somit die Abnahme der Leitfähigkeit unmittelbar nach dem CO-Einlaß erklären, und die andererseits die direkte Einwirkung von CO auf den Gittersauerstoff gemäß

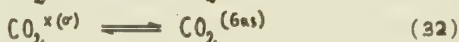


ebenfalls unter Bildung von $\text{CO}_2^{-(\sigma)}$ aber ohne Leitfähigkeitsänderung bewirken. In jedem Falle müssen wir aber eine Bildung von $\text{CO}_2^{-(\sigma)}$ fordern, da wir nur so die Leitfähigkeits-

erhöhung beim Evakuieren nach der CO-Einwirkung erklären können, indem erst jetzt die Desorption von CO_2 gemäß



und



merklich einsetzt, wobei es jedoch unverständlich ist, weshalb die Desorption von CO_2 nicht schon im gleichen Maße unter CO einsetzt, wo doch sicher der Partialdruck von CO_2 nicht viel größer als unter Vakuum ist.

Eine weitere Information über den Mechanismus der Aufnahme von CO an Zinkoxyd erhalten wir durch die Diskussion der Versuchsergebnisse von H A U F F E und S C H L O S S E R [19] .

Die von ihnen durchgeführten Gasverbrauchsmeasurements von CO und O_2 an ZnO-Sinterproben mit Hilfe eines Mikromembranmanometers hoher Empfindlichkeit als Funktion der Zeit sind in den Abb.17 und 18 wiedergegeben. Kurve a in Abb.17 zeigt den zeitlichen Verlauf der CO-Aufnahme einer ZnO-Probe nach vorangegangener Evakuierung auf $6 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 300°C . Der CO-Druck betrug 30 Torr. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 4 Std. wurde bei der gleichen Versuchstemperatur von 300°C evakuiert und anschließend die Probe mit Sauerstoff ($p_{\text{O}_2} = 100$ Torr) ebenfalls bei 300°C beschickt. Die Gasaufnahme von Sauerstoff ist durch Kurve a in Abb.18 dargestellt.

Kurve b in Abb.17 zeigt eine Wiederholung des Versuchs 17a und Kurve b in Abb.18 eine Wiederholung des Versuchs 18a.

Eine erneute Wiederholung des Versuchs 17a im Anschluß an den Versuch 18b ergibt eine weitere Zunahme der CO-Aufnahme, wie man aus Kurve d in Abb.17 erkennt.

Bei der nun folgenden Kurve e in Abb.17 wurde diesmal eine Wiederholung des Versuchs 17a direkt im Anschluß an den Versuch 17d, also ohne vorherige Sauerstoff-Beschickung durchgeführt. Wie man sieht, ist Geschwindigkeit und Ausmaß der CO-Aufnahme beachtlich gestiegen.

Schließlich zeigt Kurve f Abb.17 eine weitere Wiederholung von 17a im Anschluß an 17 e, also wieder ohne Sauerstoff-Belegung, aber nach einem Aufheizen im Vakuum auf 400°C von

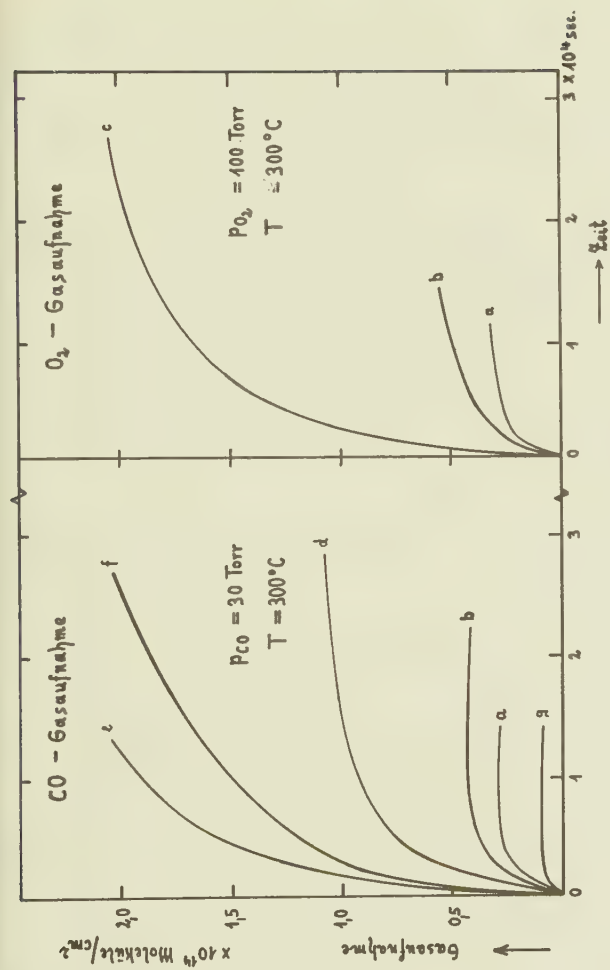


Abb. 17

Abb. 18

Abb. 17 und 18: Messung der zeitlichen Gasaufnahme von CO und O₂ an ZnO nach HAUFFE und SCHLOSSER.

Die Reihenfolge der Messkurven ist auf Seite 52 beschrieben.

ca. 2 Std. und nach einer anschließenden Abkühlung ebenfalls unter Vakuum auf die Versuchstemperatur von 300 °C.

Kurve g in Abb.17 wiederholt den Versuch 17a, diesmal aber nach einer Temperung unter Sauerstoff ($P_{O_2} = 150$ Torr) bei 800 °C im Anschluß an den Versuch 17e.

Wie nun aus den Kurvenverläufen in den Abb.17 und 18 zu ersehen ist, wird der Ausgangszustand der mit CO behandelten ZnO-Proben nach der Reihenfolge einer Evakuierung, einer anschließenden Sauerstoff-Belegung bei der gleichen Temperatur und nach abermaligem Evakuieren nicht wieder hergestellt. Der Gasverbrauch von CO ist also unter diesen Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar. Vielmehr nimmt dieser mit steigender Zahl der CO-Belegungen zu. Er wird sogar noch größer, wenn eine Sauerstoff-Belegung zwischen zwei CO-Belegungen ausbleibt, oder gar während der Evakuierungsperiode über die Versuchstemperatur hinaus aufgeheizt wird. Ferner zeigt sich, daß der O_2 -Gasverbrauch jeweils in der gleichen Größenordnung wie der vorangegangene CO-Gasverbrauch liegt, so daß wir weiter folgern müssen, daß die reduzierende Wirkung von CO auf ZnO-Oberflächen umso größer ist, je größer die CO-Gasaufnahme ist. Diese nimmt aber, wie wir gesehen haben, in dem Maße zu, wie die Oberfläche durch Vorbehandlung im Vakuum bei höheren Temperaturen oder durch Anreduktion mit CO unter Bildung von CO_2 von chemisorbiertem Sauerstoff befreit wurde, was wiederum mit einer Erhöhung der Konzentration an freien Elektronen verbunden ist, so daß auch dieses Ergebnis, daß nämlich die Geschwindigkeit der CO-Adsorption mit steigender Konzentration an freien Elektronen zunimmt, mit der Annahme einer CO-Chemisorption unter Elektronenabgabe gemäß (26) nicht zu vereinbaren ist.

Auch die Deutung, daß die CO-Chemisorption unter Elektronenabgabe bevorzugt an Zn^+ -Ionen erfolgt, deren Konzentration ja mit steigender Anreduktion im ZnO zunimmt, ist falsch, da an mit Li_2O dotierten ZnO-Proben die Konzentration an Zn^+ -Donatoren gegenüber undotiertem ZnO erhöht und die Konzentration an freien Elektronen erniedrigt wird, aber die Adsorptionsgeschwindigkeit von CO wesentlich geringer als an undotiertem ZnO ist. Auf dieses Verhalten werden wir noch später näher einzugehen haben.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Befunden von H I R S C H W A L D , K N A C K E und S T R A N S K I [20] in Abb.19b, die die Reduktionsgeschwindigkeit von ZnO durch Wasserstoff in Abhängigkeit vom H_2 -Druck und der Vorbehandlung der Versuchsproben zwischen 250 und 500 °C bestimmt haben. Auch hier wurde gefunden, daß die Aufnahmegeschwindigkeit von Wasserstoff bei konstantem Gasdruck mit wiederholter Wasserstoffbehandlung, d.h. mit steigendem Reduktionsgrad zunimmt, und daß die Reduktionsgeschwindigkeit durch H_2 an im Vakuum getemperten ZnO-Proben wesentlich größer ist als an in Sauerstoff getemperten Proben.

Ebenso interessant und bestätigend sind die Ergebnisse von M O L I N A R I und P A R R A V A N O [21] in Abb.19a, die den Wasserstoff-Deuterium-Austausch gemäß der Beziehung



an reinen und an mit Li_2O und Ga_2O_3 dotierten ZnO-Proben untersuchten. Sie fanden, daß die $H_2 - D_2$ Austauschgeschwindigkeit an reinem ZnO dann größer ist, wenn die Versuchsproben durch Wasserstoffeinwirkung bei höheren Temperaturen vorher anreduziert oder durch Tempern der Proben im Vakuum vorbehandelt wurden. Eine Vorbehandlung durch Einwirkung von Sauerstoff verringert dagegen die Austauschgeschwindigkeit. Weiterhin fanden sie, daß die Austauschreaktion an mit Ga_2O_3 dotierten Proben rascher und an mit Li_2O dotierten ZnO-Proben langsamer als an reinem Zinkoxyd erfolgt. Wir wissen aber, daß die zu messende Austauschgeschwindigkeit von $H_2 - D_2$ umso größer ist, je größer die Konzentration an adsorbiertem Wasserstoff pro Flächeneinheit an der Probenoberfläche ist und daß diese wiederum eine Funktion des vorausgegangenen Ausmaßes an desorbiertem Sauerstoff von der Probenoberfläche und damit indirekt eine Funktion der Konzentration an freien Elektronen ist. Wir sehen ferner, daß der Adsorptionsschritt von H_2 nicht unmittelbar mit dem Reduktionsschritt an Zinkoxyd unter Bildung von Wasser verbunden ist, denn sonst würde die Austauschreaktion gemäß (39) gar nicht möglich sein.

Dieses gleiche Verhalten können wir auch im Fall der CO-Einwirkung auf Zinkoxyd annehmen, daß nämlich die CO-Adsorption

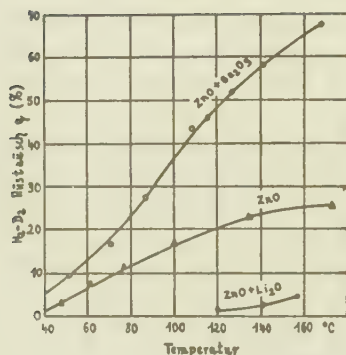


Abb. 19a

$H_2 - D_2$ Austausch an der Oberfläche von ZnO - Proben nach
MOLINARI und PARRAVANO.

$$q = \frac{d_t}{d_t \rightarrow \infty}; \quad d_t = (\text{Zahl der HD Molekeln} / \text{Zahl der } H_2 \text{ Molekeln})$$

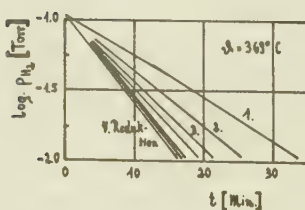


Abb. 19b

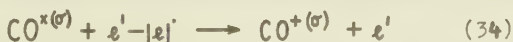
Zeitliche Druckabnahme des Wasserstoffs in aufeinander-
folgenden Reduktionsversuchen an derselben Probe
nach HIRSCHWALD, KNACKE und STRANSKI

rascher ist als die Reduktionsreaktion unter Bildung von $\text{CO}_2^{-(\sigma)}$. Zusammen mit dem Ergebnis, daß das Ausmaß der CO-Adsorption wiederum umgekehrt proportional der Konzentration an $\text{O}_2^{-(\sigma)}$ und $\text{CO}_2^{-(\sigma)}$ ist und mit der Konzentration an freien Elektronen im Katalysator in keinem direkten Zusammenhang steht, ergeben sich neue wichtige Voraussetzungen für das Verständnis der folgenden Kapitel.

Daß die CO-Adsorption auch umgekehrt proportional der Konzentration an $\text{CO}_2^{-(\sigma)}$ ist, ergibt sich zusammen mit den Versuchen von S T R A N S K I aus den Leitfähigkeits- und Gasverbrauchs-messungen, wo sich zeigt, daß eine Erhöhung der Gasaufnahme und damit der Reduktionsgeschwindigkeit erst dann möglich wird, wenn zwischen zwei Gasbelegungen erst evakuiert und damit das Reduktionsprodukt CO_2 oder Wasser von der Probenoberfläche desorbiert wird.

4.2 Über den Einfluß von CO auf die Photoleitung von Zinkoxyd

Eine neue Situation wird für die CO-Reaktion mit belichteten ZnO-Oberflächen insofern geschaffen, als nunmehr CO mit den unter Lichteinstrahlung gebildeten Elektron-Lochpaaren gemäß



abreagieren kann, wobei CO mit positiver Aufladung chemisorbiert.

Damit würde aber $\text{CO}^{x(\sigma)}$ unter Licht die gleiche Bedeutung wie $\text{O}_2^{-(\sigma)}$ zukommen, nämlich Zentren für die Abreaktion von Defektelektronen zu sein. Während nun das Ausmaß der Photoleitung und damit die Bildung an freien Elektronen unter Vakuum gemäß (14) im wesentlichen von der Konzentration an chemisorbiertem Sauerstoff an der Probenoberfläche abhängt, sollte die Abreaktion der Defektelektronen mit $\text{CO}^{x(\sigma)}$ gemäß (34) von der Konzentration an $\text{O}_2^{-(\sigma)}$ weitgehend unabhängig sein und das Ausmaß der Photoleitung unter CO das der Photoleitung unter Vakuum weit übertreffen.

Wie nun die Meßergebnisse in Abb.20 zeigen, unterscheidet sich der zeitliche Verlauf der Photoleitung während der CO-Einwir-

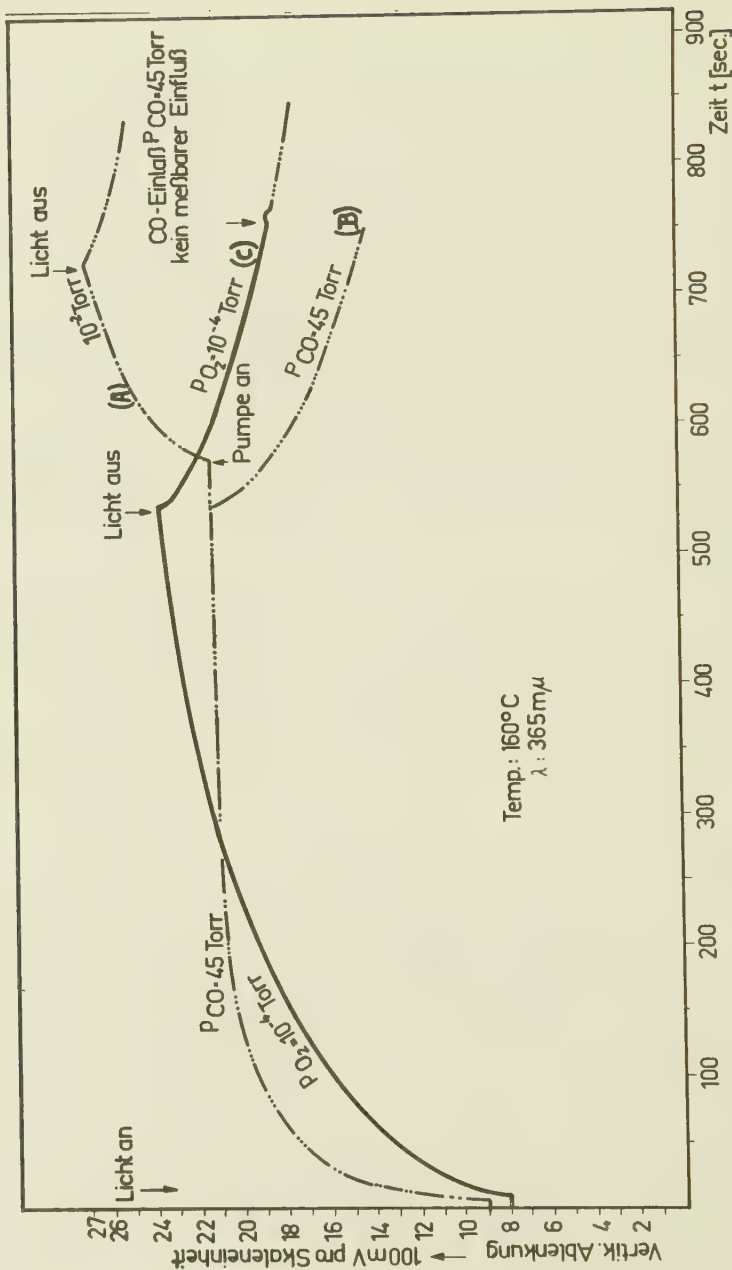


Abb.10 : Zeitliche Änderung der Photoleitung im Vakuum und nach Einlass von CO in die Messkivette.

kung auf Zinkoxyd nur unwesentlich von dem zeitlichen Verlauf der Photoleitung unter Vakuum. So ist der Anstieg der Photoleitung zur Zeit $t=0$ zwar etwas steiler als unter Vakuum, aber der stationäre Wert der Photoleitung unter CO stellt sich dafür auch rascher ein, so daß ihr Endwert doch niedriger als der unter Vakuum ist. In einer anschließenden Evakuierungsperiode während der Lichteinstrahlung steigt die Photoleitung (Kurventeil A in Abb.20) noch einmal relativ steil an und erreicht einen Wert, der größer ist als der, den die Photoleitung unter Vakuum zur gleichen Zeit erreichen würde. Weiterhin geht aus Abb.20 hervor, daß auch der Abfall der Photoleitung unter CO (Kurventeil B) sich nicht nennenswert von dem unter Vakuum (Kurventeil C) unterscheidet.

Ferner konnte bei den Messungen unter Licht keine CO-Druckabhängigkeit der Photoleitung gefunden werden.

Zusammen mit den Ergebnissen in Kap.4.1 müssen wir somit schließen, daß CO weder im Dunkeln noch unter Licht mit ZnO nachweisbar in elektronische Wechselwirkung tritt, und daß damit die CO-Chemisorptionsschritte (26) und (34) für ZnO keine Gültigkeit haben. Die sich an die CO-Aufnahme anschließenden Folgereaktionen unter Licht, die in einer Anreduktion der ZnO-Oberflächen bestehen, erfolgen somit auch nach dem gleichen Mechanismus wie im Dunkeln, also nach den Beziehungen (29-32), wobei auch unter Licht eine merkliche CO_2 -Desorption erst bei einsetzender Evakuierung erfolgt, was an der augenblicklichen Erhöhung der Photoleitung zu diesem Zeitpunkt kenntlich ist.

Bei einem gleichen Mechanismus für die CO-Einwirkung im Dunkeln und unter Licht können wir aber noch keine Aussagen über die Geschwindigkeiten des Reaktionsablaufes unter beiden Bedingungen machen. Nun konnte T E R E N I N mit Hilfe von Druckmessungen zeigen [12], daß die Geschwindigkeit der CO-Adsorption im Dunkeln durch Belichtung der ZnO-Oberflächen tatsächlich vergrößert werden kann und daß sich hierbei ein Wert der CO-Gasaufnahme einstellt, den man auch im Dunkeln nur nach einer sehr viel längeren Einwirkungszeit erreichen würde. Dieses Ergebnis ist in Abb.21 Kurve b dargestellt. Ist der Endwert der CO-Aufnahme im Dunkeln oder unter Licht erst ein-

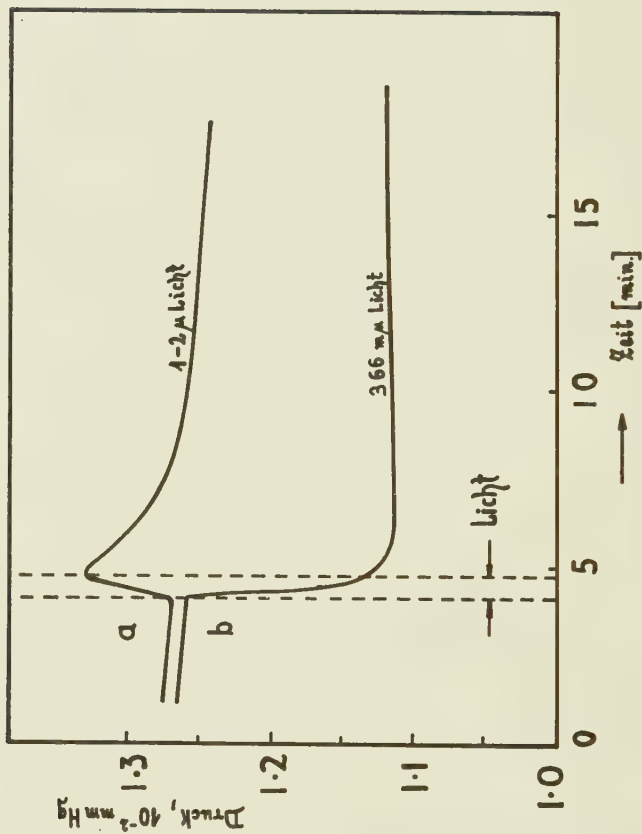


Abb. 24 : Kurve b, zeitliche Druckabnahme von CO
bei Belichtung von ZnO nach TERENIN.

mal erreicht, so bleibt auch eine weitere nachfolgende Lichteinstrahlung ohne Einfluß auf den Wert der Gasaufnahme, was auch daraus hervorgeht, daß die CO-Aufnahme nach Bestrahlungs-ende nicht wieder auf den Wert vor der Lichteinstrahlung zurückgeht und jetzt mit dem Wert der Gasaufnahme im Dunkeln nach entsprechend langer Einwirkungs-dauer identisch ist.

Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Sauerstoffdesorption im Dunkeln und unter Licht, was wir in Kap. 3.1 zeigen konnten, wo die Geschwindigkeit der Sauerstoffdesorption unter Vakuum und im Dunkeln durch Lichteinstrahlung lediglich vergrößert werden kann, und unter Lichteinstrahlung ein Gesamtwert der Konzentration an desorbiertem Sauerstoff erreicht wird, der sich auch im Dunkeln nur nach entsprechend langer Zeit einstellen würde und der dann durch eine nachfolgende Lichteinstrahlung nicht weiter zu erhöhen ist.

Die von T E R E N I N durchgeführten Untersuchungen lassen sich weiter in enge Beziehung zu den Gasverbrauchsmessungen auf Seite 52 bringen, da in beiden Fällen eine erhöhte Gasaufnahme von CO dadurch verursacht wird, daß der CO-Einwirkung eine Sauerstoffdesorption vorausgeht, wobei das Ausmaß der CO-Adsorption an Zinkoxyd umso größer ist, je größer das Ausmaß der vorangegangenen Sauerstoff-Desorption war. Eine erhöhte Sauerstoffdesorption kann aber einerseits im Dunkeln durch Vorbehandlung der ZnO-Proben bei höheren Temperaturen im Vakuum, oder durch Anreduktion von CO unter CO₂-Bildung und andererseits durch eine Photodesorption unter Licht hervorgerufen werden.

Damit kommen wir zu einem weiteren Ergebnis unserer bisherigen Untersuchungen, daß nämlich der Mechanismus der CO-Adsorption und der sich daran anschließenden Folgeschritte der Anreduktion im Dunkeln und unter Licht der gleiche ist, daß aber die Geschwindigkeit dieser Vorgänge eine Funktion des der CO-Adsorption vorausgehenden Wertes der Sauerstoffdesorption ist, die durch Lichteinstrahlung oder durch geeignete Vorbehandlung der Versuchsproben im Dunkeln erhöht werden kann.

So wird nun auch verständlich, daß die Art der Einlaufvorgänge in dem Reaktionsverhalten zwischen CO und O₂ an der Pro-

benoberfläche davon abhängt, ob CO auf eine mit O₂, oder aber O₂ auf eine mit CO vorbelegte ZnO-Probe zugegeben wird. So zeigt sich z.B. an einer ZnO-Probe, die sich einmal unter Vakuum und zum anderen unter CO befand, daß bei Sauerstoffzutritt die Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsabnahme im zweiten Falle sehr viel geringer ist als im ersten unter Vakuum. Durch die CO-Belegung wird somit offenbar nicht nur die Desorption von CO₂ sondern auch der Zutritt des Sauerstoffs an die Probenoberfläche unter Bildung von O₂^{-(σ)} erschwert.

Eingehender befaßten wir uns mit dem Fall, daß CO auf eine mit Sauerstoff unter bestimmtem Druck vorbelegte ZnO-Probe, die mit 0,04 Mol % Li₂O dotiert war, einwirkte.

Hierbei zeigte sich, daß sowohl im Dunkeln als auch unter Licht die Leitfähigkeit bei CO-Zutritt eindeutig abnimmt, wobei unter konstant gehaltenem O₂ - Druck die Leitfähigkeitsabnahme umso größer ist, je höher der CO-Partialdruck eingestellt wurde. Dieses Verhalten ist in den Abb. 22 und 23 dargestellt.

Abb. 22 zeigt in einer Gegenüberstellung einmal den zeitlichen Verlauf der Photoleitung unter Sauerstoff und zum anderen diese nach zusätzlichem CO-Einlaß in der dazwischen liegenden Dunkelperiode, während Abb. 23 den Einfluß von CO auf die Leitfähigkeit unter Sauerstoff während der Belichtung darstellt. Dabei hatte CO durch Vorwärmung des Gases bei Zutritt in die Meßküvette wieder jeweils die gleiche Temperatur wie die Versuchssprobe selbst. Die Meßkurven wurden oszillographisch aufgenommen.

Aus dem Verhalten der Leitfähigkeitsabnahme bei CO-Zutritt ergibt sich, daß von den in Frage kommenden Reaktionsschritten für die Dunkel- und die Lichtreaktion nur die Bruttogleichung



den experimentellen Befund beschreiben kann, wobei die Annahme, daß Sauerstoff an der Probenoberfläche als O₂^{-(σ)} und nicht als O^{-(σ)} vorliegt, zwingend ist, da eine Abreaktion nur mit O^{-(σ)}-Teilchen die beobachtete Leitfähigkeitsabnahme nicht erklären kann.

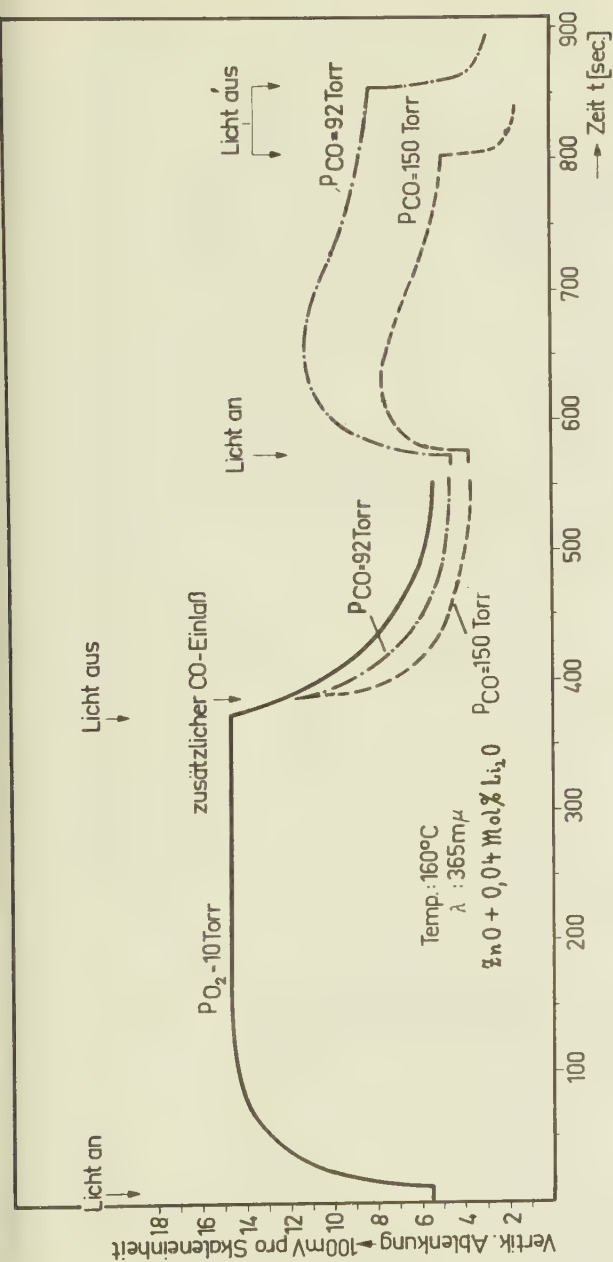


Abb. 22 : Zeitliche Änderung der Photoleitung unter Sauerstoff und nach zusätzlichem Einlass von CO in der Dunkelperiode.

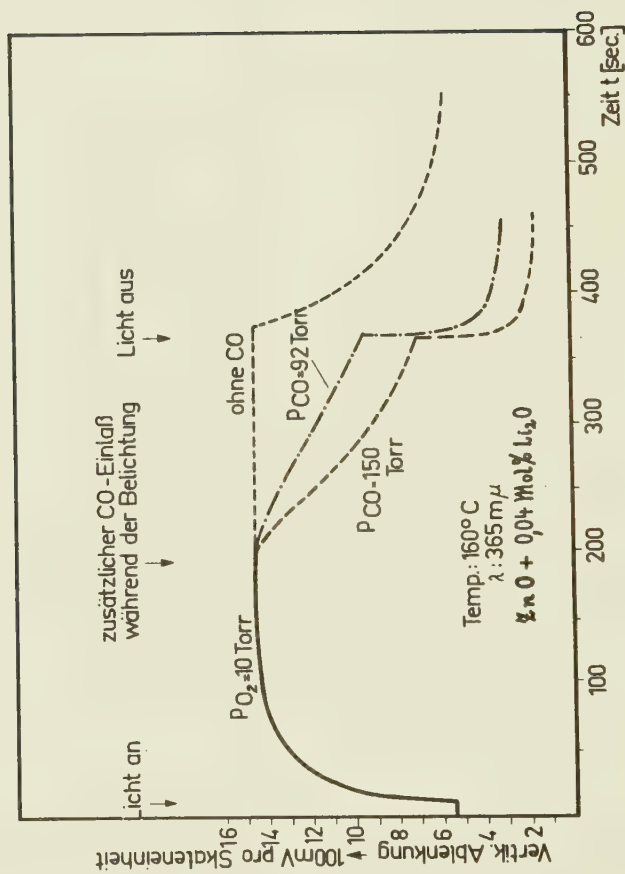


Abb. 23: Zeitliche Änderung der Photoleitung unter Sauerstoff und während des zusätzlichen Einlasses von CO.

Da nun aber an mit 0,04 Mol % Li_2O dotierten ZnO -Proben, die Abnahme der Leitfähigkeit bei O_2 -Vorbelegung CO -druckabhängig ist, und da andererseits die CO -Adsorptionsgeschwindigkeit unter Licht und damit auch die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{CO}_2^{-(\sigma)}$ größer wird, ist es verständlich, daß die Leitfähigkeit während der Belichtung absinkt und nach der Belichtung einen Wert erreicht, der tiefer liegt als der vor der Belichtung.

Somit zeigt sich, daß unter Lichteinwirkung das geschieht, was im Dunkeln durch Erhöhung des CO - Partialdruckes erreicht wird, nämlich in beiden Fällen eine Abnahme der Konzentration an chemisorbiertem Sauerstoff, damit eine Zunahme der Konzentration an adsorbiertem CO und damit bei Anwesenheit von Sauerstoff im Gasraum weiterhin eine Zunahme der Konzentration an gebildetem $\text{CO}_2^{-(\sigma)}$.

5 Kinetik der Bildung von CO_2 an belichteten und unbelichteten Zinkoxydoberflächen

Wir können bereits jetzt auf Grund der bisherigen Untersuchungen sagen, daß eine Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 durch Licht nur dann möglich sein wird, wenn die Dunkelreaktion CO -druckabhängig ist und damit die Oxydationsreaktion von der Konzentration an adsorbiertem $\text{CO}^{x(\sigma)}$ pro Zeit- und Flächeneinheit geschwindigkeitsbestimmend abhängt, weil dann durch Licht, wie wir bereits sahen, die CO -Adsorptionsgeschwindigkeit gegenüber im Dunkeln erhöht werden kann. Wir müssen somit zeigen, ob und unter welchen Versuchsbedingungen die CO -Oxydationsgeschwindigkeit im Dunkeln CO -druckabhängig ist.

Es ergeben sich damit Zusammenhänge zwischen dem Einfluß des Lichtes auf die CO_2 -Bildung und den Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion und denen der Dunkelleitfähigkeit, sowie der O_2 - und CO -Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration und damit der Herstellungsart der ZnO -Proben und ihrer Dotierung, worauf wir in den folgenden Kapiteln eingehen wollen.

Als erstes wollen wir zeigen, welcher Zusammenhang zwischen den Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit und der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln besteht, da wir in Kap. 3.4 bereits den Zusammenhang zwischen den Temperaturkoeffizienten der Hell- und der Dunkelleitfähigkeit erkannt haben, können wir zusammen mit dem jetzt folgenden Kapitel Aussagen darüber machen, für welche Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln der Lichteinfluß am größten sein wird.

5.1 Zusammenhang zwischen den Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit und denen der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln.

Wie wir in Kap. 3.4 sahen, sind die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit jeweils umso größer, je niedriger die ab-

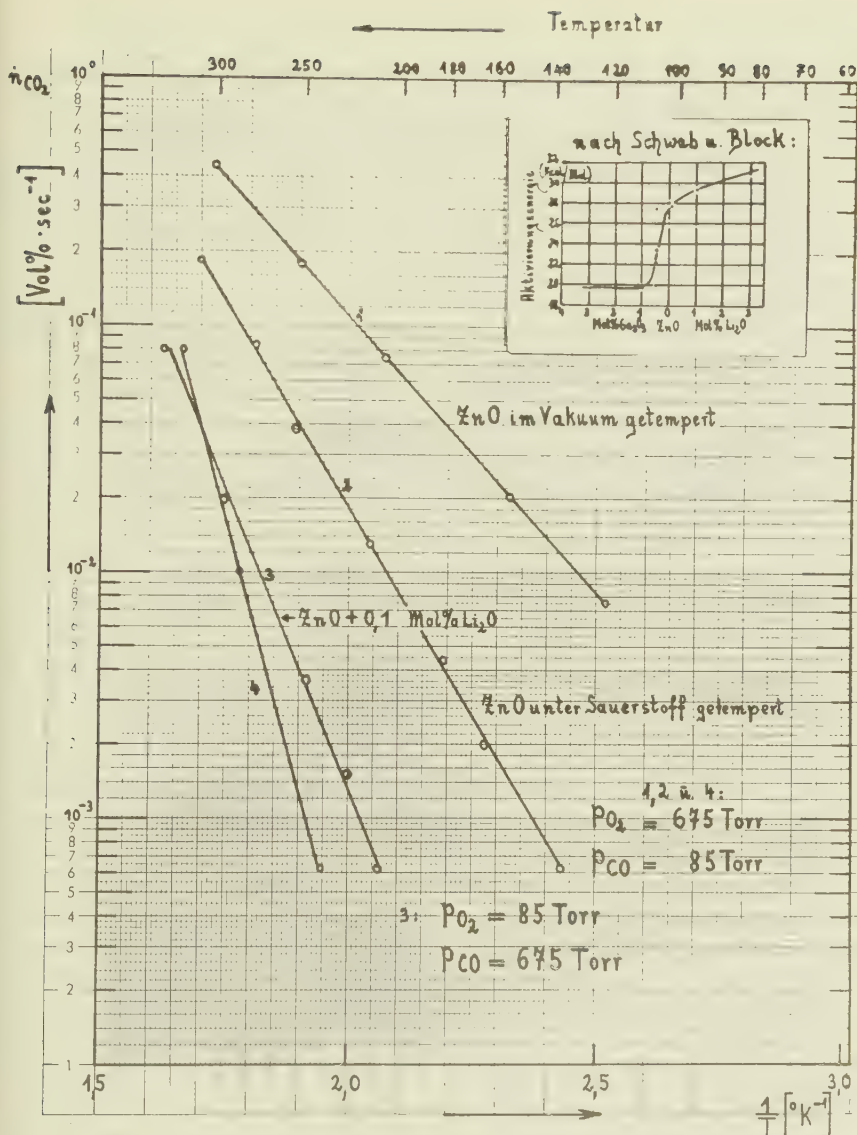


Abb.24 : Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 an reinem im Vakuum (Kurve 1) und unter Sauerstoff (Kurve 2) getempertem ZnO sowie an mit 0,1 Mol% Li_2O (Kurve 3) dotiertem ZnO .

1,2 u. 4: $p_{O_2} = 675 \text{ Torr}$, $p_{CO} = 85 \text{ Torr}$

$1 Vol\% / sec. \triangleq 1,1 \cdot 10^{-6} Mol / sec.$

soluten Werte der Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen zu Beginn der Meßreihen sind und je kleiner der Sauerstoff-Partialdruck in der Meß-Küvette ist.

Die niedrigsten Dunkelleitfähigkeiten bei Zimmertemperatur und damit die größten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit fanden wir an mit Li_2O dotierten ZnO -Proben, während sich die kleinsten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit an undotierten ZnO -Proben ergaben, die auf Grund der Herstellungsbedingungen (Temperung im Vakuum) oder nach entsprechender Vorbehandlung schon bei Zimmertemperatur, dem Ausgangspunkt der jeweiligen Meßreihen, sehr hohe Dunkelleitfähigkeiten besaßen. Entsprechend der Erhöhung der Konzentration an freien Elektronen durch Dotierung von ZnO -Proben mit Ga_2O_3 sind auch in diesen Fällen die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sehr klein.

Wie wir aus der Literatur bereits wissen [2], und wie wir durch eigene Messungen an mit Li_2O dotierten und an reinen ZnO -Proben in Abb.24 bestätigen konnten, sind die Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 an mit Li_2O dotierten ZnO -Proben am größten und an mit Ga_2O_3 dotierten Proben am kleinsten, während die Werte für die undotierten ZnO -Proben dazwischen liegen. Somit können wir offenbar die Gesetzmäßigkeit ableiten, daß die Temperaturkoeffizienten von Dunkelleitfähigkeit und Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 stets gleichsinnig verlaufen.

Auch im Falle des NiO besteht diese Parallelität, denn durch Dotierung mit Li_2O erhöhen wir im Gegensatz zu ZnO die Konzentration an Ladungsträgern (Defektelektroden), was mit einer Erhöhung des jeweiligen absoluten Wertes der Leitfähigkeit verbunden ist. Damit werden aber auch die zugehörigen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit kleiner als an undotierten NiO -Proben, was aber wiederum bedeutet, daß auch die Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit von CO gegenüber undotierten NiO -Proben abnehmen sollten. Diese Forderung wird durch das Experiment bestätigt [2]. Im Falle einer Dotierung mit Ga_2O_3 liegen dann die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Abb.25 zeigt die p_{O_2} und p_{CO} - Druckabhängigkeit von $\dot{n}_{\text{CO}_2}$ an den gleichen Proben wie in Abb.24 bei der Temperatur von

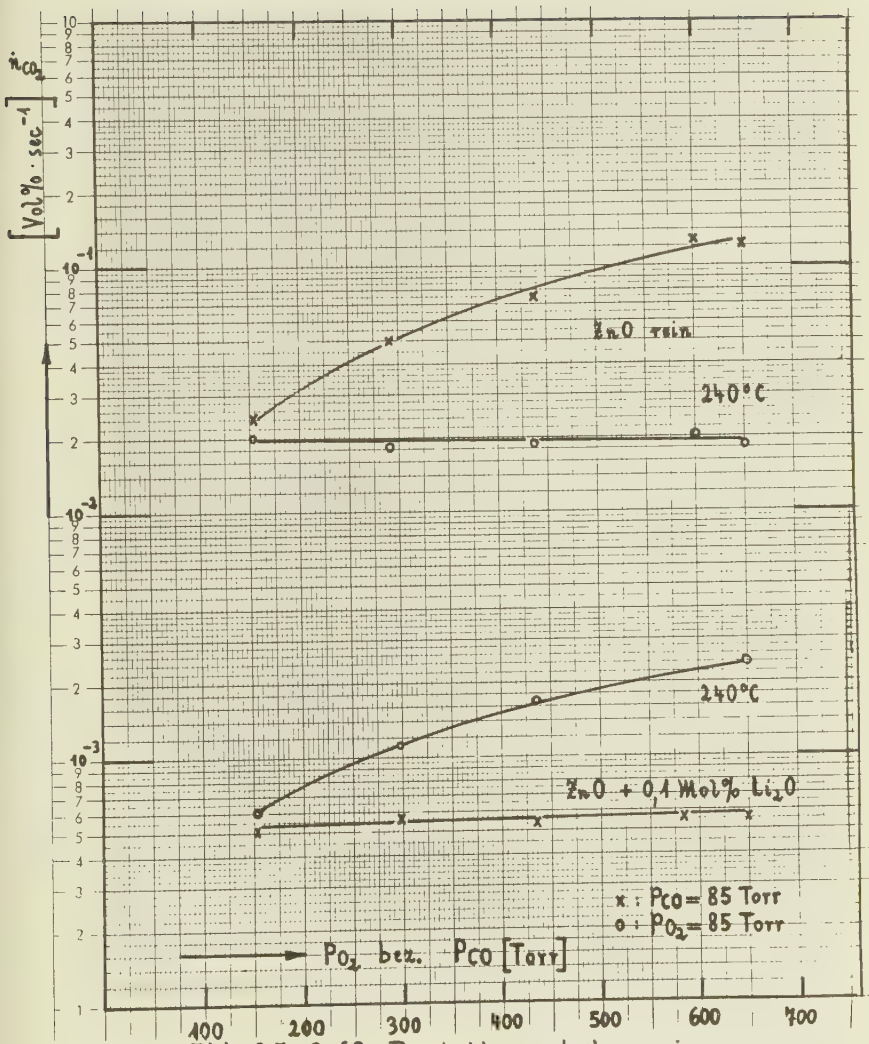


Abb. 25: Q_2CO -Druckabhängigkeit von $\dot{n}_{CO_2}$ an
 reinem und an mit 0,1 Mol% Li_2O dotiertem ZnO

240 °C. Man sieht in Abb.25, daß die CO-Druckabhängigkeit an mit Li₂O-dotierten ZnO-Proben wesentlich größer als an reinen ZnO-Proben ist, während sich die Sauerstoffdruckabhängigkeit gerade umgekehrt verhält.

Wie wir nun in Kap. 3.4 weiter gesehen haben, ist auch der Einfluß des Lichtes auf die relative Änderung der Leitfähigkeit dann besonders groß, wenn die Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen groß sind. Dagegen ist die relative Änderung der Leitfähigkeit dann besonders gering, wenn schon die Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit sehr klein sind.

Deshalb können wir die Versuchsproben mit sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, nämlich solche, die durch Temperung im Vakuum hergestellt wurden und solche, die mit Ga₂O₃ dotiert wurden für den Einfluß des Lichtes auf die Bildungsgeschwindigkeit ausschließen, und im nächsten Kapitel die Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ unter Licht untersuchen, die im Dunkeln hohe Temperaturkoeffizienten haben.

5. 2 Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ im Dunkeln und unter Licht

Für den Fall der Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ unter Licht sind in Abb.26 die Bildungsgeschwindigkeiten von $\dot{n}_{CO_2}$ im Dunkeln und unter Licht im logarithmischen Maßstab gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Aus den Steigungen der Geraden ergeben sich die Werte für die Aktivierungsenergien der Dunkel- und der Lichtreaktion gemäß der Arrheniusschen Beziehung. Wir wollen aber bewußt die Bezeichnung Temperaturkoeffizient der Bildungsgeschwindigkeit beibehalten aus Gründen, die wir in der zusammenfassenden Diskussion erläutern werden.

Ausgang der Meßreihen in Abb.26 ist der Meßpunkt 1 in Kurve 1. Bei steigendem Temperaturverlauf wurde jeweils die Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ im Dunkeln und unter Licht gemessen. Die Meßreihen 2, 2' bis 4, 4' stellen die Werte zur

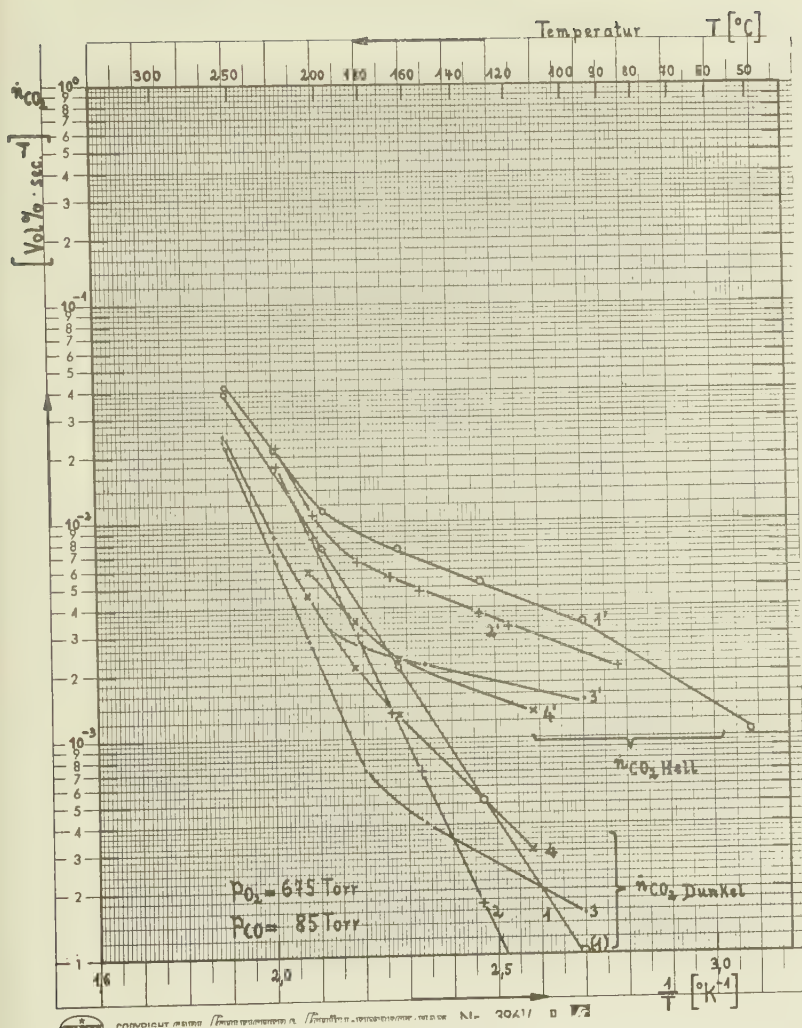


Abb.26 : Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln und unter Licht. Kurven 1,1' - 4,4' Zunahme der Zahl der Messreihen an derselben ZnO - Probe bei gleichem Partialdruckverhältnis.

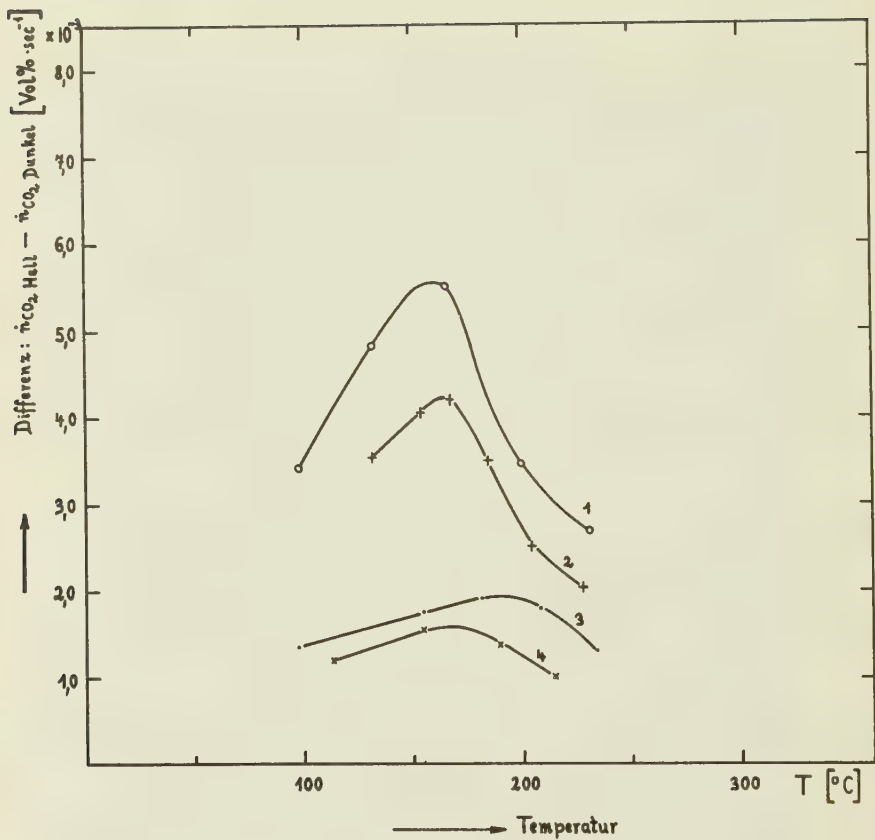


Abb.27 : Differenz der Bildungsgeschwindigkeiten von CO₂ unter Licht und im Dunkeln als Funktion der Temperatur gemäss der Differenzbildung zweier e-Funktionen. Die Messwerte der einzelnen Kurven entstammen den entsprechenden Kurven in Abb.26.

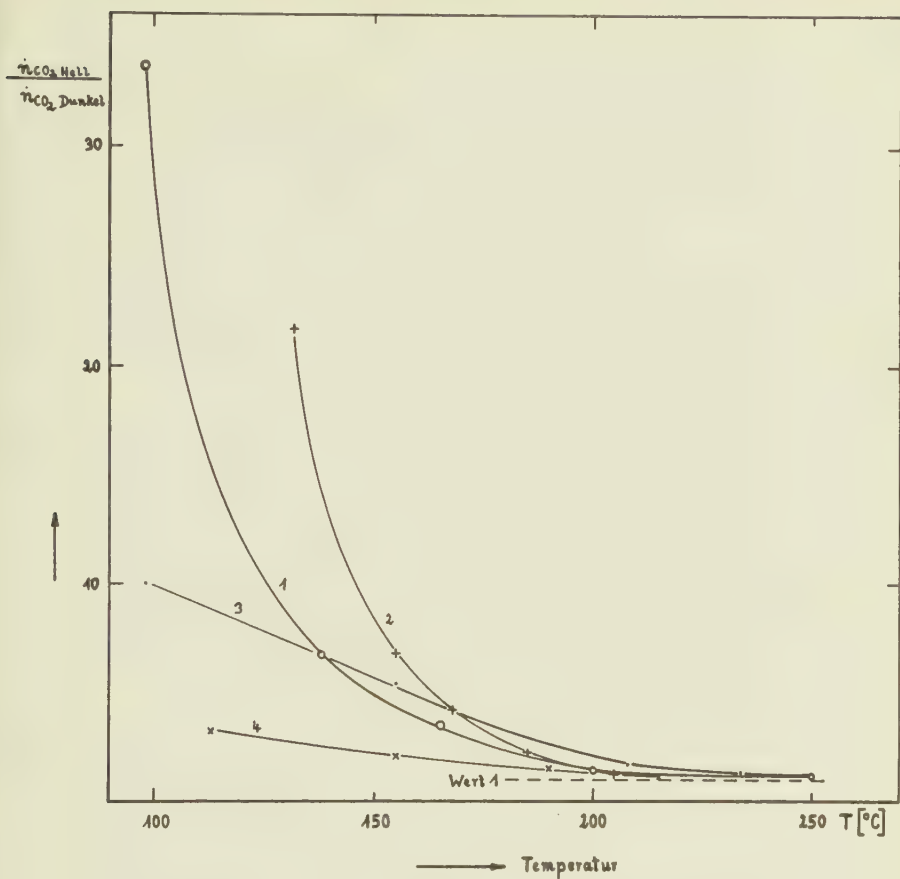


Abb.28 : Quotient der Bildungsgeschwindigkeiten von CO_2 unter Licht und im Dunkeln als Funktion der Temperatur. Die Messwerte der einzelnen Kurven entstammen den entsprechenden Kurven in Abb.26.

Prüfung der Reproduzierbarkeit an der gleichen Probe dar, nachdem jeweils vor Reaktionsstart die Temperatur des Katalysators unter strömendem Sauerstoff wieder auf die tiefere Ausgangstemperatur zurückgestellt worden war.

Wie man in Abb.26 erkennt, wird der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion mit zunehmender Zahl der Meßreihen 2, 3 und 4 kleiner. In gleicher Richtung nimmt die Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter dem Einfluß von Licht ab. (Kurven 2', 3' und 4') Dabei ist es noch einmal wichtig zu bemerken, daß bei allen Meßreihen immer das gleiche Partialdruck-Verhältnis von O_2 und CO vorgegeben war.

Besonders eindrucksvoll zeigt sich dieses Verhalten in Abb.27, wo die Differenzen der Bildungsgeschwindigkeiten von CO_2 (Lichtreaktion minus Dunkelreaktion) mit den Werten aus Abb.26 gegen die Temperatur aufgetragen sind. Kurve 4 in Abb.27 entspricht der Änderung von $\dot{n}_{\text{CO}_2}$ unter Licht bei der Dunkelreaktion mit dem kleinsten Temperaturkoeffizienten. Die Maxima in den Kurven kommen wiederum dadurch zustande, daß die Differenz zweier e-Funktionen, nämlich die der Licht- und der Dunkelreaktion, gebildet wird.

Abb.28 zeigt die Abnahme des Verhältnisses der Bildungsgeschwindigkeiten von Licht- und Dunkelreaktion mit steigender Temperatur. Diese Werte wurden ebenfalls der Abb.26 entnommen.

Wie man sieht, geht diese Abnahme gemäß dem Quotienten zweier e-Funktionen exponentiell mit zunehmender Temperatur gegen den Wert 1, wobei in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen bei 250°C keine nennenswerte Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter Licht mehr nachweisbar ist. Damit stehen unsere Ergebnisse im Widerspruch zu denen von ROMERO - ROSSI und STONE, die noch bei 400°C einen merklichen Lichteinfluß messen können [22], die aber auf einen Zusammenhang zwischen diesem und der Änderung der Eigenschaften des ZnO durch Temperaturerhöhung nicht eingehen.

5.3 Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln und unter Licht vom CO -Partialdruck bei konstantem O_2 -Partialdruck, konstanter Lichtintensität, konstanter Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes, sowie konstanter Temperatur während der einzelnen Meßreihen.

Die Versuchsdurchführung wurde bereits in Kap. 2.2 beschrieben. Die Versuchsergebnisse sind in Abb.29 dargestellt. Wie man erkennt, nimmt die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter Licht in den Fällen zu, wo auch die Bildungsgeschwindigkeit im Dunkeln mit steigendem p_{CO} -Druck zunimmt. (1,1' bis 3,3')

Dabei ist die Zunahme unter Licht weniger p_{CO} -Druck-abhängig als im Dunkeln. So kommt es, daß bei hohen p_{CO} -Drucken die Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter Licht kleiner ist als bei kleinen p_{CO} -Drucken. Bei Abwesenheit von Sauerstoff im Reaktionsgefäß nimmt die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln unter Lichteinstrahlung sogar ab. Der zeitliche Verlauf für dieses Verhalten ist in Abb.30 dargestellt. In den Fällen, wo die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln mit steigendem p_{CO} -Druck abnimmt, wird die Abnahme durch Lichteinstrahlung vergrößert. (4,4') Dazwischen existiert ein Übergangsgebiet, wo der Einfluß des Lichtes auf die Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 praktisch zu vernachlässigen ist, nämlich dann, wenn $\dot{n}_{\text{CO}_2}$ im Dunkeln nahezu CO -druckunabhängig ist.

Das Kurvenpaar 2, 2' stellt die Wiederholung des Kurvenpaares 1, 1' dar, jeweils ausgehend von niedrigen CO -Drucken und Übergang zu höheren CO -Drucken.

Wie man erkennt, ist im 2. Falle sowohl die CO -Druckabhängigkeit der Dunkelreaktion als auch die unter Licht kleiner geworden. Dieses Verhalten wird besonders deutlich in Abb.31, wo das Verhältnis von $\frac{\dot{n}_{\text{CO}_2 \text{ Hell}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2 \text{ Dunkel}}}$ gegen den CO -Druck aufgetragen ist.

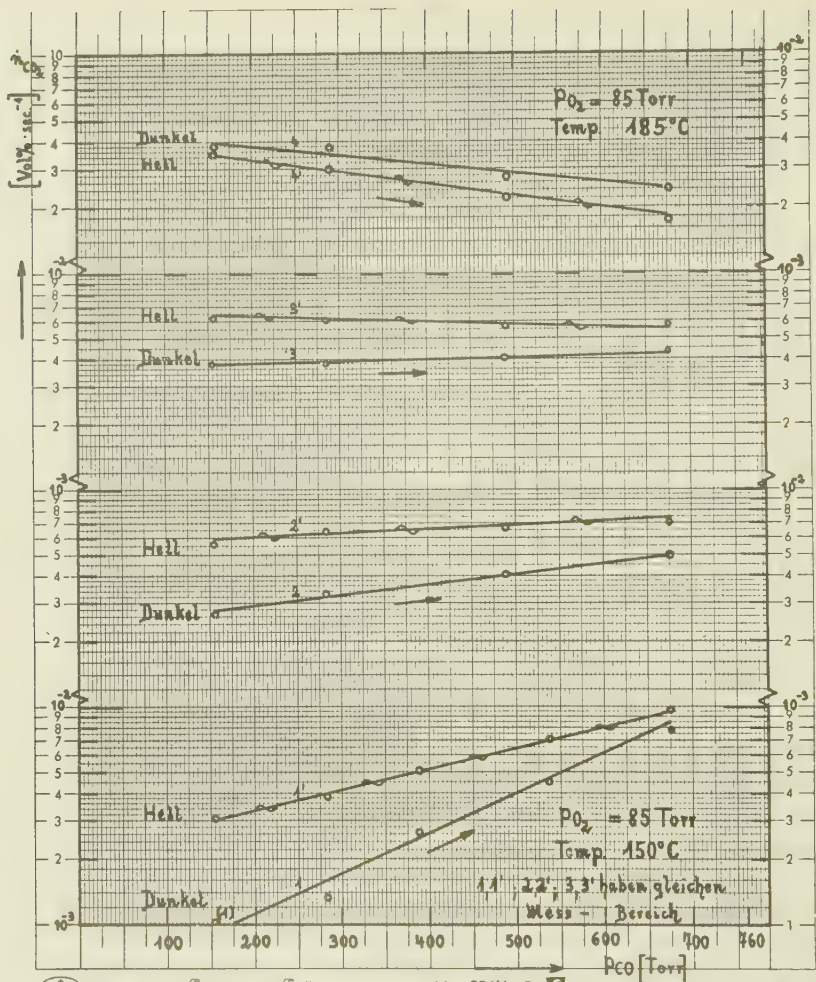


Abb. 29 : n_{CO_2} - Abhängigkeit vom CO - Druck bei konstantem O_2 - Druck.

Kurven 1, 1' - 3, 3' : Abnahme der CO - Druckabhängigkeit der Dunkelreaktion und damit Abnahme der Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter Licht mit steigender Zahl der Messreihen an derselben ZnO -Probe, die unter Sauerstoff getempert worden war.

Kurven 4, 4' : Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 mit steigendem CO - Druck im Dunkeln und zusätzliche Abnahme unter Licht an einer im Vakuum getemperten ZnO - Probe.

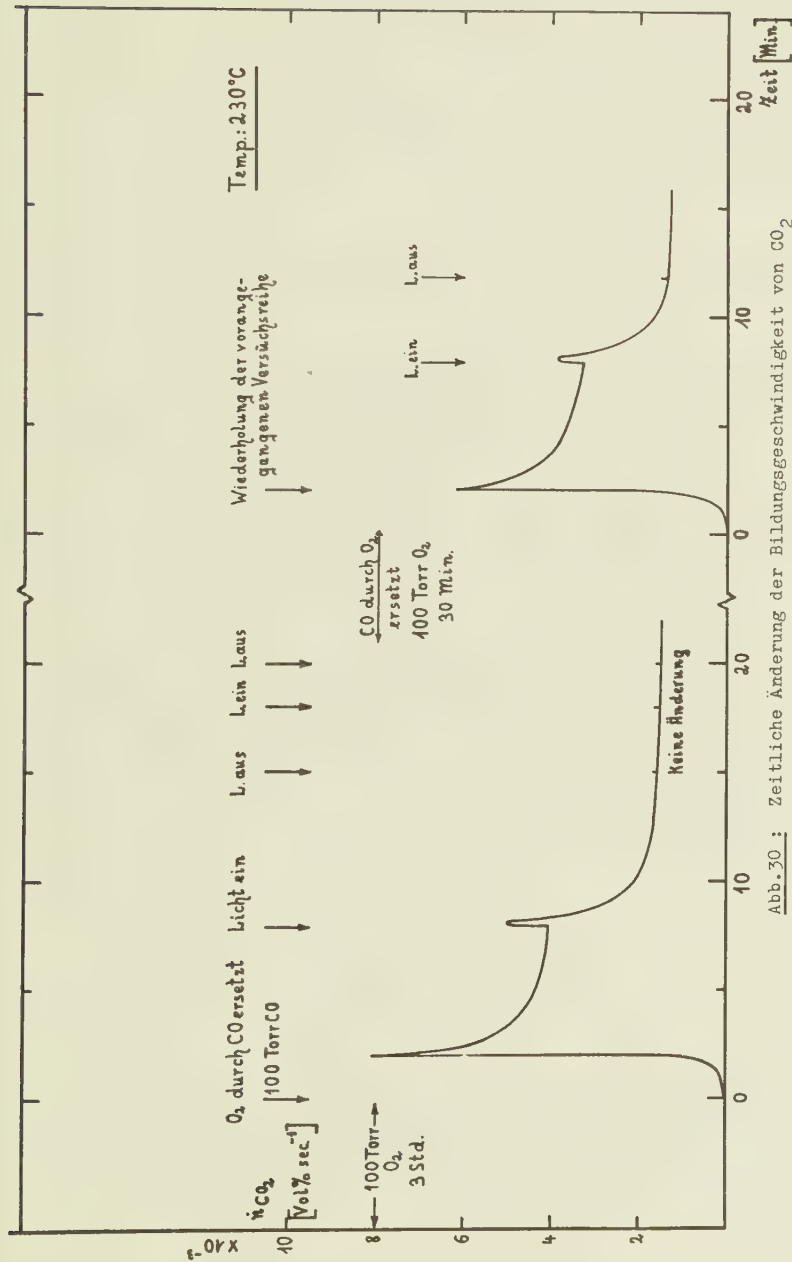


Abb. 30 : Zeitliche Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ im Dunkeln und unter Licht bei p_{CO} = 100 Torr. Die Versuchsprobe befand sich vor dem CO - Einlass unter Sauerstoff bei zwei verschiedenen Einwirkungszeiten.

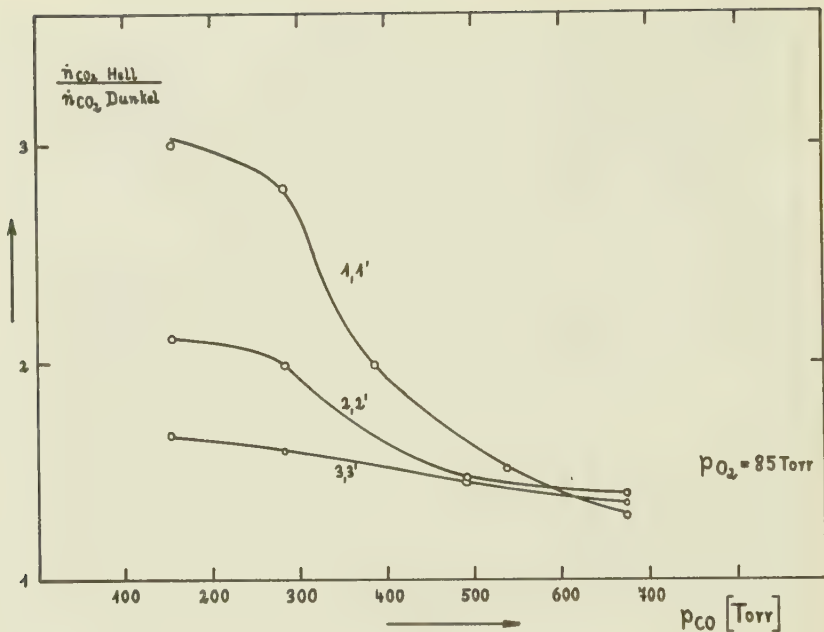


Abb. 31 : Quotient der Bildungsgeschwindigkeiten von CO₂ unter Licht und im Dunkeln in Abhängigkeit vom CO - Druck bei konstantem O₂ - Druck von 85 Torr. Die Messwerte entstammen der Abb. 29.

Mit steigender Zahl der Messreihen nimmt das Verhältnis Hell- zu Dunkelreaktion ab.

5.4 Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln und unter Licht vom O_2 -Partialdruck bei konstantem CO -Partialdruck, konstanter Lichtintensität und konstanter Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes.

Die Versuchsdurchführung wurde bereits in Kap. 2.2 beschrieben.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb.32 dargestellt.

Im Zusammenhang mit den Meßergebnissen in Abb.29 über die CO -Druckabhängigkeit von $\dot{n}_{\text{CO}_2}$ ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten.

In den Fällen, wo die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 bei konstantem O_2 -Druck mit steigendem CO -Druck zunimmt (Abb.29) (Kurven 1,1' und 2,2') und somit die relative Änderung von $\dot{n}_{\text{CO}_2}$ unter Licht am größten ist, ist eine Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 bei konstantem CO -Druck mit variierendem O_2 -Druck im Dunkeln kaum meßbar (Abb.32, Kurve 4). Auch die Änderung von $\dot{n}_{\text{CO}_2}$ unter Licht ist unter diesen Bedingungen nicht nennenswert sauerstoffdruckabhängig.

Nimmt hingegen die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 bei konstantem Sauerstoffdruck im Dunkeln mit steigendem CO -Druck ab (Abb.29, Kurven 3,3'), so nimmt die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 bei konstantem CO -Druck im Dunkeln mit steigendem Sauerstoffdruck zu (Abb.32, Kurven 1-3). In diesem Falle nimmt aber die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter der Lichteinwirkung ab. Eine nennenswerte unterschiedliche Druckabhängigkeit der Lichtreaktion im Vergleich zur Dunkelreaktion besteht nicht. (Kurven 1' - 3')

In dem Falle, wo die Geschwindigkeit der CO_2 -Bildung CO -druckunabhängig ist, sie jedoch mit steigendem Sauerstoffdruck zunimmt, ist die Lichteinstrahlung ohne Einfluß auf eine Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 .

Wir sehen somit, daß der Einfluß des Lichtes auf die Änderung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 sich selbst abbaut, indem er die Abnahme der CO -Druckabhängigkeit und die Zunahme der O_2 -Druckabhängigkeit der Oxydationsreaktion fördert.

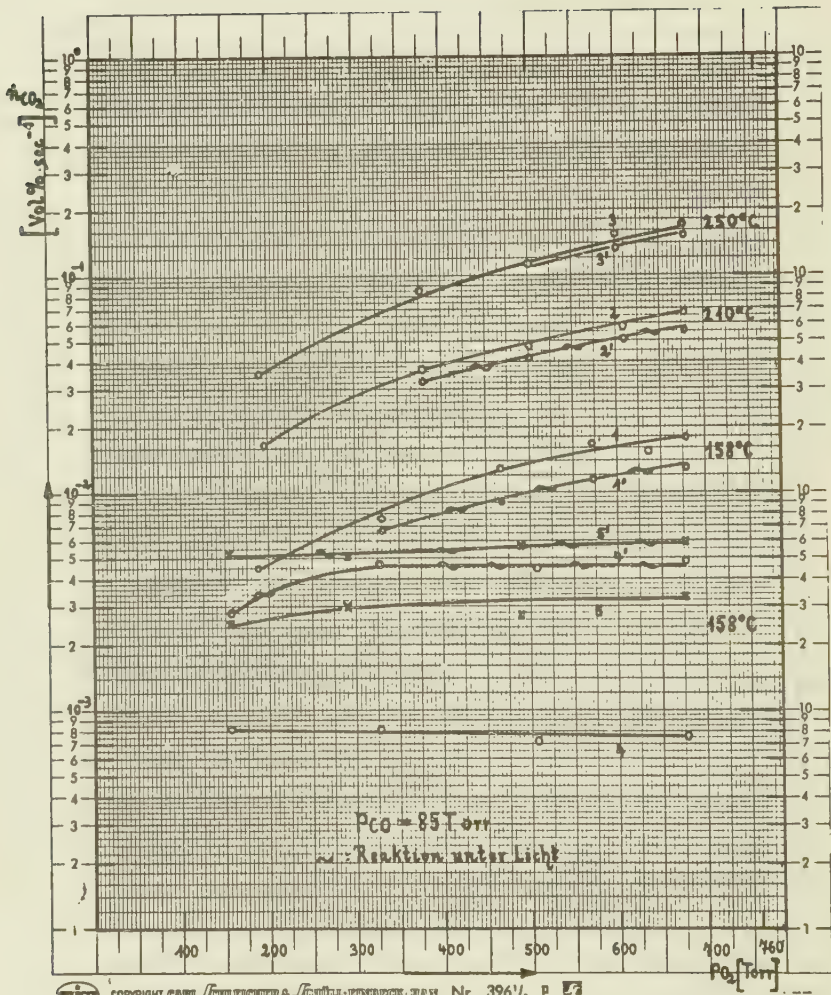


Abb.32 : $\dot{n}_{CO_2}$ - Abhängigkeit vom O_2 - Druck bei konstantem CO -Druck.
Kurven 1,1' - 3,3' : Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter Licht bei O_2 - Druckabhängigkeit der Dunkelreaktion bei verschiedenen Temperaturen an einer im Vakuum getemperten ZnO -Probe.
Kurven 4,4' u. 5,5' : Zunahme von $\dot{n}_{CO_2}$ unter Licht bei O_2 -Druck-unabhängigkeit der Dunkelreaktion. Kurven im Anschluss an 1,1' u. 2,2' in Abb.29.

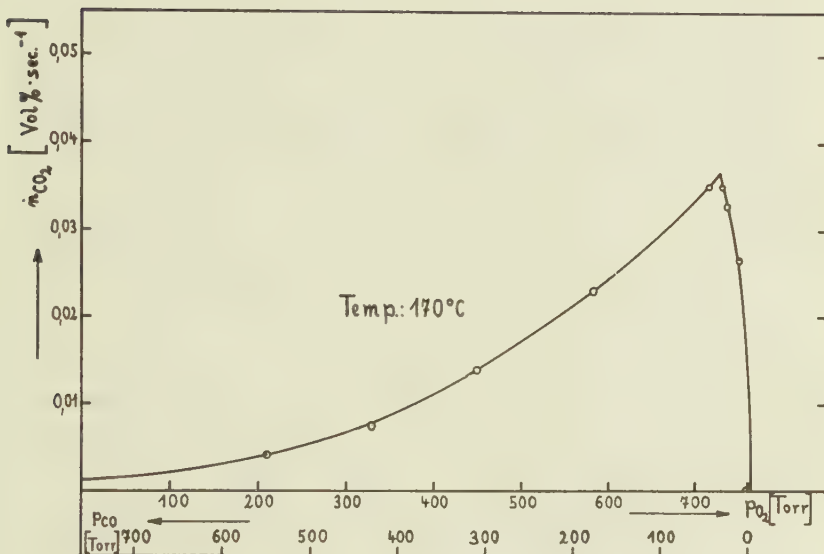
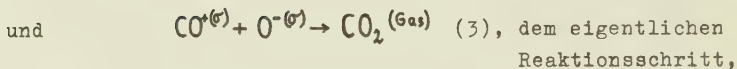
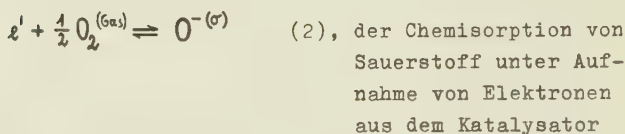
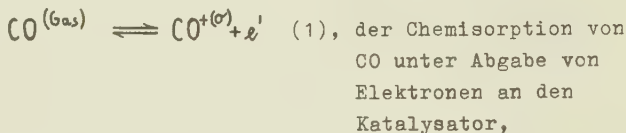


Abb. 33 : Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 in Abhängigkeit vom gleichzeitig variierenden O_2 - und CO - Druck, wobei stets $P_{O_2} + P_{CO} = 760$ Torr betrug bei 170 °C an einer im Vakuum getemperten ZnO - Probe im Dunkeln.

6 Zusammenfassende Diskussion der Versuchsergebnisse

Die vorliegenden Versuchsergebnisse, die weiterführende Aussagen über die während der Katalyse an belichteten und unbelichteten ZnO-Oberflächen ablaufenden Teilschritte gestatten, sind mit dem zu formalen Reaktionsmechanismus



nicht vereinbar.

Unter der Annahme, daß entweder Chemisorptionsschritt (1) oder (2) der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der CO-Oxydation ist, bestehen wohl die größten Bedenken gegen diesen Reaktionsmechanismus darin, daß die CO-Druckabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ an mit Li₂O dotiertem ZnO größer ist als an undotierten Proben, so daß damit der Chemisorptionsschritt (1) an dotiertem ZnO der langsamste Teilschritt der Reaktion sein sollte. Wir erwarten aber gerade auf Grund des Reaktionsmechanismus's das Gegenteil, weil durch Dotierung mit Li₂O die Konzentration an freien Elektronen herabgesetzt wird und damit Schritt (1) rascher und Schritt (2) langsamer werden sollte, was wiederum durch eine überwiegende O₂-Druckabhängigkeit der Oxydationsreaktion angezeigt werden müßte. Eine überwiegende O₂-Druckabhängigkeit beobachten wir aber gerade an undotierten ZnO-Proben, wo die Konzentration an freien Elektronen wesentlich höher ist, und deshalb der CO-Chemisorp-

tionsschritt (1) der langsamste Teilvorgang sein sollte.

Auch der Tatbestand, daß die Aktivierungsenergie der CO-Oxydation an mit Li_2O dotierten ZnO-Proben größer als an reinen und an mit Ga_2O_3 dotierten Proben ist, widerspricht dem voranstehenden Reaktionsmechanismus und damit dem erwarteten Zusammenhang, zwischen der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 und der Elektronenkonzentration im Katalysator. Das wird aber verständlich, da wir zeigen konnten, daß der Chemisorptionsschritt (1) im Falle des ZnO überhaupt nicht existiert und CO somit auch nicht mit dem Katalysator in elektronische Wechselwirkung tritt.

Wohl besteht ein Zusammenhang zwischen den Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 und den jeweiligen Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit, indem hohe Temperaturkoeffizienten der CO-Oxydationsgeschwindigkeit hohen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und umgekehrt niedrige Temperaturkoeffizienten der CO-Oxydationsgeschwindigkeit niedrigen Temperaturkoeffizienten der zugehörigen Leitfähigkeit entsprechen.

Zusammen mit diesem Ergebnis und dem Verhalten der O_2 - und CO-Druckabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit an undotierten und an mit Li_2O dotierten ZnO-Proben zeigt sich, daß mit abnehmenden Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit und der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 gleichermaßen die Sauerstoffdruckabhängigkeit von $\dot{n} \text{CO}_2$ zunimmt und die CO-Druckabhängigkeit von $\dot{n} \text{CO}_2$ abnimmt, wobei der absolute Wert der Bildungsgeschwindigkeit gemäß der Abnahme der Aktivierungsenergie in der gleichen Richtung zunimmt. Wie wir in Kap. 3.4 weiter sahen, sind aber die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit umso kleiner, je höher die Konzentration an freien Elektronen schon bei tiefen Temperaturen auf Grund der Herstellungsart der Versuchsproben (Temperung im Vakuum, oder Dotierung mit Ga_2O_3) ist, und je größer der Sauerstoffdruck in der Meßküvette eingestellt wird. Zusammen mit dem bereits diskutierten Ergebnis, daß an diesen Proben die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 nahezu proportional mit dem Sauerstoffdruck zunimmt und vom CO-Druck

nahezu unabhängig ist, folgt weiterhin, daß in diesem Fall die Bildung von chemisorbiertem Sauerstoff an der Probenoberfläche gemäß



der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang der CO-Oxydation ist, während die CO-Adsorption sehr viel rascher erfolgt.

Der stationäre Zustand der Bildung von CO_2 besteht dann letztlich darin, daß $CO^{x(\sigma)}$ in dem Maße mit $O_2^{-(\sigma)}$ zu CO_2 abreagiert, wie Sauerstoff an der Probenoberfläche gemäß (4) chemisorbiert. Dabei ist die Chemisorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff eine Funktion der Konzentration an freien Elektronen, der Zn^+ -Ionen, der Temperatur und des Sauerstoffdruckes, sowie der durch CO unbesetzten Plätze an der Probenoberfläche.

Wie wir aber in Kap. 5.1 weiter gesehen haben, ist gerade dieser Bereich der Versuchsbedingungen und der Beschaffenheit der Versuchsproben völlig uninteressant für den Einfluß des Lichtes auf die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 , denn einerseits nimmt das Verhältnis Hell- zu Dunkelleitfähigkeit mit kleiner werdenden Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit ab, so daß sich die Temperaturkoeffizienten von Hell- und Dunkelleitfähigkeit immer mehr einander angleichen und die zu messende Photoleitung dadurch immer geringer wird und andererseits erhöht der Lichteinfluß lediglich die Sauerstoffdesorptionsgeschwindigkeit und ^{damit} die CO-Adsorptionsgeschwindigkeit gegenüber im Dunkeln, so daß eine Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter Licht unmöglich ist, wenn diese im Dunkeln vom CO-Druck bereits unabhängig ist. Nur der andere Grenzbereich der Versuchsbedingungen, nämlich hohe Temperaturkoeffizienten der Dunkelleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen, hohe Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion und damit eine Überwiegende CO-Druckabhängigkeit und O_2 -Druckunabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 im Dunkeln ermöglicht eine Erhöhung von $\dot{n}_{CO_2}$ unter dem Einfluß von Licht.

In Kap. 4.2 konnten wir nun ferner zeigen, daß $CO^{x(\sigma)}$ nicht mit den Defektelektronen der unter Lichteinstrahlung erzeug-

ten Elektron-Lochpaaren gemäß Seite 42 abreagiert, wie wir es ursprünglich erwartet hatten.

Somit ergibt sich, daß CO weder im Dunkeln noch unter Licht mit dem Katalysator in elektronische Wechselwirkung tritt, so daß auch der Adsorptionsmechanismus von CO an Zinkoxyd-Oberflächen sowie der Mechanismus der CO-Oxydation jeweils im Dunkeln und unter Licht die gleichen sind.

In dem zuletzt angegebenen Grenzbereich der Versuchsbedingungen ergab sich, daß die Meßwerte der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur und von den Partialdruckverhältnissen im Dunkeln und unter Licht nicht reproduzierbar sind, indem mit steigender Zahl der Meßreihen im Dunkeln die CO-Druckabhängigkeit kleiner und die Sauerstoffdruckabhängigkeit größer wird, so daß wir folgern müssen, daß CO an diesen ZnO-Proben, die also unter Sauerstoff getempert und möglich langsam abgekühlt oder mit Li_2O dotiert waren, im wesentlichen noch reduzierend wirkt, wobei der reduzierende Einfluß jeweils bei der 1. Meßreihe der Versuchsfolge am größten ist. Genau an dieser Stelle ist aber auch der Einfluß des Lichtes unter Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 am größten, also dort, wo auch im Dunkeln die größte CO-Druckabhängigkeit herrscht.

Mit fortschreitender Zahl der Versuchsreihen nimmt aber mit abnehmender CO-Druckabhängigkeit auch der Einfluß des Lichtes ab, bis im Grenzfall der zu Anfang angegebenen Versuchsbedingungen, wo nur noch die Sauerstoffdruckabhängigkeit überwiegt und die Oxydationsreaktion in dem erst jetzt eingestellten stationären Zustand vom CO-Druck unabhängig ist, Licht keinen Einfluß mehr auf die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 hat.

Wir kommen somit zu dem bemerkenswerten Schluß, daß der Einfluß des Lichtes auf die Oxydationsreaktion unter Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 die Einstellung des stationären Zustandes fördert, sich damit aber auch gleichzeitig seinen eigenen Einfluß auf $\dot{n}\text{CO}_2$ selbst abbaut.

Da wir aber andererseits wissen, daß im Falle einer Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 unter Licht sich der Reaktionsmechanismus nicht von dem im Dunkeln unterscheidet,

müssen wir fragen, wodurch die Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit bedingt wird.

Nun konnten wir zusammen mit den Meßergebnissen von SCHLOSSER, STRANSKI, PARAVANO und TEREININ zeigen, daß das Ausmaß und die Geschwindigkeit der CO-Adsorption dann erhöht wird, wenn das Ausmaß der Sauerstoffdesorption durch Vorbehandlung entweder durch Tempern der Proben im Vakuum bei höheren Temperaturen oder durch Anreduktion mit Wasserstoff oder CO im Dunkeln erhöht wird, oder aber die Sauerstoffdesorption während der CO-Einwirkung unter dem Einfluß des gleichzeitig eingestrahnten Lichtes erhöht wird, so daß die Konzentration an adsorbierenden CO-Molekeln proportional der Konzentration an desorbierenden O_2 Molekeln gesetzt werden kann.

Damit wird aber verständlich, daß die Bildung von CO_2 unter Licht zunimmt, wenn die Beziehung $\dot{n}_{CO_2} \sim n_{CO^{(\sigma)}}$ gilt, und die Konzentration an adsorbiertem $CO^{(\sigma)}$ pro Zeit- und Flächeneinheit unter Desorption von Sauerstoff zunimmt.

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich somit folgende neuen Gesichtspunkte:

1. Es gibt an ZnO keine meßbare CO-Chemisorption unter Bildung von $CO^{+(\sigma)}$, sondern lediglich eine die CO-Oxydationsgeschwindigkeit bestimmende CO-^{Ph}ysisorption, deren Zunahme pro Zeit- und Flächeneinheit eine Funktion der Konzentration des an der Probenoberfläche chemisorbierten Sauerstoffs und an $CO_2^{-(\sigma)}$ ist, wobei die Beziehung

$$n_{tot.} = n_{O_2^{(\sigma)}} + n_{CO^{(\sigma)}} + n_{CO_2^{-(\sigma)}}$$

gilt, und somit die Konzentrationen an adsorbiertem $CO^{(\sigma)}$ umso größer ist, je kleiner die Konzentrationen an chemisorbiertem Sauerstoff und an $CO_2^{-(\sigma)}$ pro Flächeneinheit sind. Da die Konzentration an desorbierendem O_2 und CO_2 proportional mit der Zunahme der Konzentration der durch die Gasdesorption frei werdenden Elektronen geht, ist diese und damit die relative Leitfähigkeitserhöhung ein Maß für die relative Aufnahmefähigkeit von adsorbierendem CO an der Probenoberfläche. Insofern besteht der Zusammenhang

zwischen der CO-Aufnahme und der Konzentration an freien Elektronen gemäß

$$\dot{n}_{CO^x(\sigma)} \sim n_e' \sim x$$

nur scheinbar und steht gerade entgegengesetzt zu dem Zusammenhang

$$\dot{n}_{CO^+(\sigma)} \sim \frac{1}{n_e'} \sim \frac{1}{x}$$

wie er seither angenommen wurde.

2. CO reagiert während der Katalyse nicht direkt aus dem Gasraum mit chemisorbiertem Sauerstoff unter Bildung von CO_2 , wie ebenfalls häufig angenommen wurde, sondern nur über den Zustand der ^{ad}Physisorption. Hierbei geht die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion proportional mit $n_{O_2^-(\sigma)}$ und $n_{CO^x(\sigma)}$ pro Zeit- und Flächeneinheit. Solange $n_{O_2^-(\sigma)} \gg n_{CO^x(\sigma)}$ ist, wirkt CO noch reduzierend auf ZnO, d.h. die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 ist CO-druckabhängig. Ist dagegen

$n_{O_2^-(\sigma)} < n_{CO^x(\sigma)}$, so wird die Sauerstoffchemisorption zum geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgang des Gesamtreaktionsablaufes. Das Ausmaß der Sauerstoffdesorption im ersten Grenzfall und damit die Geschwindigkeit der Einstellung des stationären Zustandes der Oxydationsreaktion, wo im Idealfall $n_{O_2^-(\sigma)} = n_{CO^x(\sigma)}$ ist, kann erhöht werden, entweder durch Vorbehandlung der Versuchsproben im Vakuum bei höheren Temperaturen, als sie der eigentlichen Versuchstemperatur während der Katalyse entspricht, oder durch Lichteinstrahlung während der CO-Einwirkung unter Photodesorption von Sauerstoff.

3. Die bisher wenig verständliche Beobachtung, daß das Ausmaß der CO - "Chemisorption" mit steigender Temperatur zunimmt, kann jetzt verstanden werden: Der aus Messungen der Druckänderung bestimmten Aufnahme von CO geht eine Evakuierung der Versuchsproben bei der entsprechenden Versuchstemperatur voraus. Da aber mit steigender Temperatur das Ausmaß der Sauerstoffdesorption zunimmt, wird zwangsläufig

auch das Ausmaß an absorbierendem CO bei jeweils dem gleichen vorgegebenen CO-Druck größer.

4. Auch die unterschiedlichen Werte der Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 in Abhängigkeit von der Herstellungsart der Versuchsproben werden damit verständlicher:

Bei hohen Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 wird die Sauerstoffdesorption gemäß einer e-Funktion entsprechend der Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur erhöht und damit gleichermaßen die Konzentration an absorbierendem CO bei fest vorgegebenem CO-Partialdruck vergrößert, was wiederum mit einer entsprechenden Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 mit steigender Temperatur ebenfalls nach einer e-Funktion verbunden ist. Dieses Ausmaß der Zunahme der Sauerstoffdesorption mit steigender Temperatur kann aber durch entsprechende Vorbehandlung der Versuchsproben vor Beginn der Meßreihe größer gemacht und damit entsprechend der Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der Temperaturkoeffizient der CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit verringert werden.

Damit wird auch der gefundene Zusammenhang zwischen den Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit und der Leitfähigkeit, indem beide stets gleichsinnig verlaufen, verständlich.

Insofern ist bei einem gleichen Reaktionsmechanismus die Angabe der "Aktivierungsenergie" der CO-Oxydation aus der Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 in Abhängigkeit von der Herstellungsart der Versuchsproben irreführend, da nicht die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionsschritte verändert werden, sondern nur die Zahl der Reaktionsschritte pro Zeit- und Flächeneinheit mit steigender Temperatur erhöht wird, und bei einer niedrigen "Aktivierungsenergie" auf Grund der schon mehrfach geschilderten Vorbehandlung der Versuchsproben diese Zahl der Reaktionsschritte schon zu Beginn der Meßreihe größer ist als bei einer hohen "Aktivierungsenergie" zur gleichen Ausgangstemperatur der Versuchsreihe.

Anmerkung:

Für die CO-Adsorption im stationären Zustand gemäss

$$\text{CO (Gas)} + \text{O}^{(\sigma)} \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} \text{CO}^{x(\sigma)} \quad (1)$$

bei konstanter Temperatur und sehr kleinen Sauerstoff-Partialdrucken gilt somit die Beziehung

$$\dot{n}_{\text{CO}^{x(\sigma)}} = k_1 n_{\text{O}} p_{\text{CO}} - k_1 n_{\text{CO}^{x(\sigma)}} = 0, \quad (2)$$

wo n_{O} die Zahl der unter CO pro Flächeneinheit noch unbesetzten Plätze bedeutet. Dabei ist:

$$n_{\text{O}}^{(\sigma)} = n_{\text{O}}^0 - n_{\text{O}_2^{-(\sigma)}} - n_{\text{CO}^{x(\sigma)}} \quad (3)$$

Es bedeutet ferner n_{O}^0 die Gesamtkonzentration an freien unbesetzten Plätzen pro geometrischer Oberflächeneinheit bei konstanter Temperatur für den angenommen Fall, dass

$$n_{\text{O}_2^{-(\sigma)}} + n_{\text{CO}^{x(\sigma)}} = 0 \quad (4)$$

ist.

Da die Abnahme der Konzentration an $\text{O}_2^{-(\sigma)}$ bei sehr kleinen p_{O_2} -Drucken mit steigender Temperatur proportional mit der Zunahme der Konzentration an freien Elektronen geht, und diese durch den Wert der elektrischen Leitfähigkeit angezeigt wird, gilt für die der CO-Adsorption zur Verfügung stehenden Konzentration an unbesetzten Plätzen die Beziehung

$$n_{\text{O}}^0 \sim x = \text{const.} \exp. \frac{-\Delta E}{kT} \quad (5)$$

ebenfalls bezogen auf die gleiche Einheit der geometrischen Oberfläche.

Bei konstanter Temperatur ist die Abnahme an $\text{O}_2^{-(\sigma)}$ eine Funktion des p_{O_2} -Druckes und damit der Zunahme der Konzentration der freien Elektronen und der Leitfähigkeit gemäss der Beziehung

$$n_{\text{O}}^0 \sim x = \text{const.} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{n}}, \quad n = 2-5 \quad (6)$$

Die Abnahme an $n_{\text{O}_2^{-(\sigma)}}$ bei konstanter Temperatur und konstantem, sehr niedrigem Sauerstoffdruck ist ferner eine Funktion der Zeit und der Lichtintensität des eingestrahnten Lichtes.

Der Absolutwert von $n_0 - (σ)$ unter konstant gehaltenen Versuchsbedingungen ist darüberhinaus eine Funktion der Vorbehandlung, der Herstellungsart und der Dotierung der Versuchsproben. Durch Einsetzen der Beziehung (3) in (2) ergibt sich die weitere Beziehung

$$\dot{n}_{CO}^{x(σ)} = k_1 (n_0^0 - n_{CO}^{x(σ)} - n_{O_2}^{-(σ)}) p_{CO} - k_1' n_{CO}^{x(σ)} = 0 \quad (7)$$

und

$$n_{CO}^{x(σ)} = \frac{k_1 p_{CO}}{k_1 p_{CO} + k_1'} (n_0^0 - n_{O_2}^{-(σ)}) \quad (8)$$

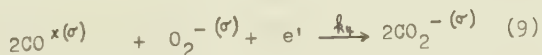
Grenzfälle:

1. Für $n_0^0 = n_{O_2}^{-(σ)}$ wird $n_{CO}^{x(σ)} = 0$
2. Für $n_{O_2}^{-(σ)} = 0$ ist $n_{CO}^{x(σ)} = \frac{k_1 p_{CO} n_0^0}{k_1 p_{CO} + k_1'}$

Gemäss der LANGMUIRSchen Beziehung nähert sich $n_{CO}^{x(σ)}$ bei hohen CO - Drucken dem Grenzwert, wo $n_{CO}^{x(σ)} = n_0^0$ ist, und wo damit die Konzentration an $CO^{x(σ)}$ nahezu druckunabhängig ist. Da aber die CO-Adsorption, wie wir gesehen haben, überwiegend mit einer Anreduktion des ZnO unter Bildung von $CO_2^{-(σ)}$ verbunden ist, wird es verständlich, dass $k_1' \ll k_1$ wird, und damit die CO-Aufnahme schon bei wesentlich niedrigeren CO - Drucken druckunabhängig wird als es bei einer idealen CO-Adsorption der Fall wäre, und deshalb auch die CO-Aufnahme schon bei niedrigen Drucken nur eine Funktion von $n_0^0 - n_{O_2}^{-(σ)}$ ist, indem das Ausmass der CO-Aufnahme zur Zeit $t = 0$ umso grösser ist, je niedriger die Konzentration an $O_2^{-(σ)}$ ist. Auch an einer mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten ZnO-Oberfläche findet eine CO-Aufnahme statt, da ja $CO^{x(σ)}$ mit dem Sauerstoff zu CO_2 abreagiert und damit ebenfalls $n_{O_2}^{-(σ)}$ verringert. Nur ist dieser Vorgang ^(der Gasaufnahme) wesentlich langsamer und eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit.

Erst durch Lichteinstrahlung während der CO - Einwirkung gelingt es, unter Photodesorption von Sauerstoff die Adsorptionsgeschwin-

digkeit von CO zu erhöhen und damit gleichzeitig die Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ wegen der unter Licht steigenden Abnahme an n_{O₂}-(σ) zu verringern; anders bei Anwesenheit von Sauerstoff im Gasraum, d.h. bei höheren Sauerstoffdrucken. Hier wird der stationäre Zustand zwischen Sauerstoffdesorption und Sauerstoffchemisorption im Dunkeln unter Licht dahingehend verändert, daß das Verhältnis von Sauerstoffdesorption zu Sauerstoffchemisorption jetzt nur um einen bestimmten Faktor größer wird, dessen Höhe unter anderem von der Intensität des eingestrahnten Lichtes abhängt. Um diesen Faktor nimmt aber die CO-Adsorption gegenüber im Dunkeln zu. Damit wird aber auch die Konzentration an gebildetem CO₂ gemäß der Beziehungen



$$\dot{n}_{\text{CO}_2^-(\sigma)} = k_1 n_{\text{CO} \times(\sigma)} n_{\text{O}_2^-(\sigma)}^{\frac{1}{2}} n_{e'}^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

unter Licht größer, aber nur solange, wie im Dunkeln $n_{\text{CO} \times(\sigma)} \ll n_{\text{O}_2^-(\sigma)}$ ist, und damit die Konzentration Dunkelreaktion noch vom CO-Druck abhängt.

Inwieweit auch ein Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit der ZnO-Probe und der Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen besteht, indem die Adsorptionswärme umso rascher an den Festkörper abgeführt werden kann, je höher seine Wärmeleitfähigkeit ist, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Bekanntlich setzt sich ja die Wärmeleitfähigkeit von Halbleitern mit einer hohen Elektronenkonzentration aus einem Anteil ohne Leitfähigkeits-elektronen und einem Anteil der Elektronen oder der Löcher additiv zusammen, wobei letzterer gemäß der WIEDEMANN-FRANZschen Beziehung mit steigender Konzentration der Ladungsträger, d.h. mit steigender elektrischer Leitfähigkeit zunimmt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor
Dr. K. H A U F F E für seine unermüdliche
Bereitschaft zu klärenden Diskussionen und
seine stete Richtungsweisung während dieser
Arbeit. Ich danke ferner Herrn Professor
Dr. H. H A R T M A N N für die Möglichkeit
zur Durchführung dieser Arbeit und sein die
Arbeit stets förderndes Interesse.

Frankfurt ^{am} M., den 1. 12. 62

/Wolfgang Dörfler.

Wolfgang Dörffler,

geboren am 16. Februar 1932 in Frankfurt am Main, wohnhaft in Frankfurt am Main, Comeniusstrasse 18 bei meinen Eltern seit meiner Geburt.

1938 - 1942 Besuch der Volksschule (Günthersburgschule)

1942 - 1952 Besuch des Realgymnasiums (Musterschule) mit einjähriger Unterbrechung nach Kriegsende; Abitur am 10.3.1952.

12. Mai 1952 Immatrikulation an der Johann Wolfgang Goethe Universität zu Frankfurt am Main. Nach zwei Semestern Mathematik Studium der Chemie. Erst im Januar 1954 Zuweisung eines Arbeitsplatzes zum Beginn des Anorganischen Grundpraktikums.

27. Juni 1957 bestandenes Vordiplom. Während der darauffolgenden Semesterferien Arbeiten bei Herrn Professor Dr. L. Küchler, Farbwerke Höchst, über heterogene Gaskatalyse und Chemisorption von Gasen an Halbleitern.

WS 1959/60 - 1961 Diplomarbeit mit dem Thema: " Über die gleichzeitige Einwirkung von Licht und Gasen auf Zinkoxyd " unter der Anleitung der Herren Professoren Dr. H. Hartmann und Dr. K. Hauffe. Am 27. März 1961 bestandenes Hauptdiplom.

1961 - 1963 Dissertation mit dem Thema: " Beitrag zum Mechanismus der Katalyse der CO - Oxydation an belichteten und unbelichteten Zinkoxyd - Oberflächen"ebenfalls unter Anleitung der Herren Professoren Hartmann und Hauffe. Am 27. Februar 1963 bestandene Promotion.

Mein Hauptinteresse während meines Studiums galt der Physikalischen Chemie der Festkörper, insbesondere ihrem Verhalten an der Oberfläche und der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie.

Der Werksleitung der Firma KALLE AG danke ich für die während meiner Dissertation gewährte grosszügige finanzielle Unterstützung, für ihr Übermass an gezeigtem Verständnis, sowie für die Fertigstellung der Druckexemplare dieser Arbeit.

